

На правах рукописи

Арзамасцев Сергей Владимирович

РГБ 04

15 ЯНВ 2000

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРФОСФОГИПСОВЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 02.00.16 - Химия композиционных материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Саратов 2000

Работа выполнена в Саратовском государственном техническом университете

| | |
|------------------------|---|
| Научный руководитель: | доктор технических наук, профессор С.Е. Артеменко |
| Научный консультант | кандидат химических наук, доцент В.В. Андиреева |
| Официальные оппоненты: | доктор технических наук, профессор Ю.Г. Иващенко кандидат химических наук, доцент И.В. Федусенко |
| Ведущая организация: | государственное унитарное предприятие «Саратовский НИИ полимеров» |

Защита состоится " 23 " ноября 2000 года в 15 час. в ауд. 237 на заседании диссертационного совета Д 063.58.07 Саратовского государственного технического университета по адресу: 413100 Саратовская обл. г. Энгельс, пл. Свободы, 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Саратовского государственного технического университета (410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77).

Автореферат разослан 23 мая 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.В. Ефанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Одной из важнейших задач для осуществления экономической реформы в строительстве является развитие отечественного производства эффективных строительных материалов на основе гармоничной и сбалансированной деятельности по отношению к окружающей среде. Это предопределяет новый подход к созданию производства и применению строительных материалов различного функционального назначения и сосредоточивает внимание на ресурс- и энергосбережении, максимальном использовании местного сырья и техногенных отходов различных производств, использовании эффективных наукоемких технологий.

Производство фосфорных удобрений выдвинуло проблему утилизации фосфогипса - крупнотоннажного отхода, выход которого составляет 20-22 млн. т/год. Объем ежегодно накапливаемого фосфогипса значительно превышает объем специально добываемого для производства строительных материалов природного гипса. В СССР на 01.01.1989 г. в отвалах находилось около 275 млн. т фосфогипса, в то время как количество использованного в народном хозяйстве - около 4 млн. т/год. Малая степень использования объясняется неэкономичностью предложенных способов утилизации и переработки при наличии в большинстве стран значительных запасов природного гипса.

На 01.01.2000 г. в отвалах ОАО «Иргиз» (г. Балаково) находилось около 20 млн. т. фосфогипса, которые занимают площадь 47 га. Складирование фосфогипса в отвалы и их обслуживание увеличивает себестоимость производимых удобрений ~ на 12÷15%, а средняя величина предотвращенного ущерба при использовании 1 тонны фосфогипса по данным ведущих НИИ составляет ~ 500 рублей.

В последнее время под жестким прессингом эколого-экономических факторов - многократным увеличением стоимости цемента в результате прогрессирующего роста цен на энергоносители, возрастанием доли малоэтажного строительства с использованием вяжущих низких и средних марок, обострением экологической обстановки в результате продолжающегося образования и накопления отходов на фоне ослабления контроля над промышленными предприятиями - разработка эффективных малоэнергоемких способов переработки становится важной проблемой.

Цель работы заключалась в установлении физико-химических закономерностей технологии формирования структуры и свойств полимерфосфогипсовых композиций и изделий на их основе.

Для достижения поставленной цели в задачу исследования входило:

- изучение процессов отверждения полимерфосфогипсовых композиций и возможности направленного их регулирования;
- исследование влияния модифицирующих добавок на процессы структурообразования полимерфосфогипсовых композиций;

- изучение влияния рецептуры и технологических особенностей различных способов формования разработанных материалов на их свойства;
- построение математической модели композиционного материала на основе карбамидоформальдегидной смолы и фосфогипса;
- апробация технологии разработанных материалов в производственных условиях.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

- установлены закономерности процесса отверждения карбамидоформальдегидной смолы в полимерфосфогипсовых композициях на основе дигидрата и полугидрата фосфогипса, заключающиеся в доминирующем влиянии рН среды на скорость поликонденсации связующего. Доказана возможность регулирования скорости отверждения системы путем введения добавок, что позволяет управлять процессом структурообразования;
- предложены эффективные модифицирующие добавки - зола и шлам - техногенные отходы промышленных предприятий для регулирования скорости процесса отверждения полимерфосфогипсовой композиции и повышения свойств получаемого композиционного материала (подтверждено авторским свидетельством);
- установлен механизм взаимодействия предложенных замедлителей отверждения полимерфосфогипсовой композиции - шлама и золы на процессы структурообразования композиционного материала. Показано, что при введении в состав композиции золы образуются гидросиликаты кальция $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, которые связывают в монолит все компоненты твердеющей многокомпонентной системы; отмечено наличие химического взаимодействия между неорганическими компонентами и смолой, образование кальцийфосфатных и алюмофосфатных связей;
- создана математическая модель композиционного материала статистико-экспериментальными методами, проведена оптимизация состава и технологических режимов формования изделий на примере заливочной композиции состава карбамидоформальдегидная смола - фосфогипс-дигидрат.

Практическая значимость работы:

- выданы рекомендации по составу и технологическим параметрам получения изделий строительного назначения на основе установленных закономерностей формирования структуры композиционного материала; показано, что прессование значительно повышает прочностные характеристики материала при уменьшении доли полимерного связующего в составе композиции и, следовательно, снижении стоимости материала;
- доказана возможность использования фосфогипса в качестве добавки в глину при производстве керамического кирпича, что приводит к формированию менее напряженной структуры, снижает усадку, уменьшает образование дефектов структуры при сушке и обжиге, снижает «бой» кирпича при погрузочно-разгрузочных работах и транспортировке;

- доказана эффективность использования фосфогипса - многотоннажного отхода производства фосфорных удобрений для создания композиционных материалов и изделий из них, что позволяет решать задачи рационального природопользования и снизить экологическую напряженность в регионе.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планом хозяйственного договора №2958 «Исследование и разработка технологии и оборудования композиционных материалов на основе фосфогипса и отходов химических волокон», внутривузовской комплексной программы 09В «Создание новых полимерных композиционных материалов на основе химических волокон и волокнисто-дисперсных наполнителей».

Достоверность результатов работы подтверждается применением комплекса современных независимых и взаимодополняющих методов: инфракрасной спектроскопии (ИКС), рентгенографического анализа (РСА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа, ротационной вискозиметрии, оптической и электронной сканирующей микроскопии, экстракционного метода оценки степени отверждения полимерной матрицы, стандартных методов испытания прочностных и технологических характеристик.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских научно-технических конференциях, в том числе: I Всесоюзной научно-технической конференции «Системный анализ и управление в задачах рационального природопользования и охраны окружающей среды» (Ереван, 1988); IX республиканской конференции молодых специалистов и ученых «Совершенствование добычи и переработки горючих сланцев» (Кохтла-Ярве, 1989); I региональной научно-практической конференции (Барнаул, 1991); Всесоюзной конференции «Экологические аспекты производства строительных материалов» (Пенза, 1992); Международной научно-технической конференции «Современные проблемы строительного материаловедения» (Казань, 1996); областной конференции «Проблемы новаторской деятельности ученых, изобретателей и других творческих работников в условиях реформирования экономики» (Саратов, 1996); Международной конференции «Композит 98» (Саратов, 1998); Международной конференции-совещании «Современные технологии в образовании и науке. Высшая школа-99» (Саратов, 1999).

Публикации

По теме диссертации получено авторское свидетельство №1579912 от 13.06.88 г. (Композиция для изготовления строительных изделий), опубликовано 14 статей, информационных листков и тезисов докладов на Международных, Всесоюзных и республиканских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов и приложения (актов наработки опытных партий и испытания разработанных композиций), библиографии; из-

ложена на 170 страницах машинописного текста, включая 27 рисунков и 36 таблиц.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость выполненной работы.

В литературном обзоре дан анализ современного состояния проблемы и перспективных направлений использования фосфогипса; рассмотрены вопросы его переработки в вяжущее и создания композиционных материалов на основе фосфогипса и карбамидоформальдегидных смол; особенностей отверждения карбамидоформальдегидных смол; использования методов математического моделирования для решения задач оптимизации состава и технологических режимов получения композиционных материалов.

Основное содержание экспериментальной части работы

Глава 3. Отверждение полимерфосфогипсовых композиций и способы его направленного регулирования.

Одной из проблем, связанных с использованием фосфогипса, является наличие в нем остатков фосфорной кислоты, удаление которой ведет к значительному удорожанию производимого вяжущего и вторичному загрязнению окружающей среды сточными водами. С экономической точки зрения, наиболее выгодно использование фосфогипса, взятого непосредственно из отвала или с технологической линии производства фосфорных удобрений.

Изучение кинетики отверждения как ФПГ, так и полимерфосфогипсовых композиций (ПФГК) показывает, что полное отверждение композиции фосфогипс-дигидрат (ФГД) - (70%)- карбамидоформальдегидная смола КФЖ (30%) происходит уже через 7 минут, в то время как отверждение композиции на основе фосфолугидрата (ФПГ) - (70%)-КФЖ(30%) и просто ФПГ заканчивается через 15 минут. Быстрому отверждению композиции ФГД(70%)-КФЖ(30%) способствует высокое содержание P_2O_5 в неотмытом ФГД - $pH \approx 2,2$ (рис. 1). В процессе переработки ФГД в ФПГ при обжиге для получения вяжущего β -модификации происходит частичное удаление P_2O_5 и увеличение pH до $\sim 3,5 \div 4,2$. Процесс отверждения композиции ФПГ-КФЖ складывается из двух взаимоконкурирующих процессов: поликонденсации смолы КФЖ и схватывания гипсового вяжущего. Поскольку pH среды композиции выше, чем у композиции ФГД-КФЖ, поликонденсация смолы происходит медленнее (рис. 1), и по характеру поведения кривой суммарный процесс приближен к процессу отверждения ФПГ.

Проведение процесса отверждения при $80^\circ C$ приводит к резкому сокращению до ~ 2 мин. продолжительности поликонденсации смолы КФЖ, причем прочностные характеристики композиционного материала снижены по сравнению с образцами, отверждаемыми при $20^\circ C$. Это связано с формированием напряженной структуры, склонной к образованию трещин, дефектов различного происхождения, что сказывается на прочностных показателях материала. Имеющаяся в объеме материала вода не испаряется, а экранирует активные группы смо-

лы, препятствуя их сращиванию и образованию пространственно сшитой структуры.

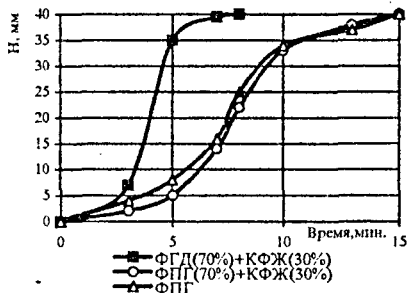


Рис. 1. Кинетические кривые отверждения полимерфосфогипсовых композиций и ФПП

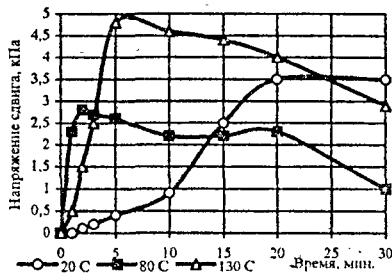


Рис. 2. Зависимость кинетики отверждения композиции ФГД(70%)-КФЖ(30%) от температуры /установка «Полимер-Р»/

При повышении температуры переработки до 130°C формирование структуры заканчивается через ~ 5 мин. и материал характеризуется повышенными прочностными показателями, поскольку при данной температуре наряду с процессом ускорения поликонденсации смолы происходит испарение воды, играющей роль растворителя и пластификатора. В результате этого в сшитой смоле КФЖ отсутствует прослойка воды, препятствующая образованию более густой трехмерной сетки отвержденного связующего.

В качестве замедлителей отверждения использовались гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, кальцинированная сода Na_2CO_3 , триполифосфат натрия, трилон Б, триэтилентетрамин, триэтанолламин, сланцевая зола и шлам. Из всех рассмотренных замедлителей только шлам и зола, позволяя регулировать продолжительность отверждения композиции, увеличивают прочностные показатели. Замедляющее действие всех компонентов связано с частичной нейтрализацией фосфорной кислоты, в результате чего скорость поликонденсации смолы с образованием трехмерной сетчатой структуры снижается.

Содержание в композиции золы более 1% не позволяет достичь полной сшивки смолы и приводит к образованию каучукоподобного материала (рис.3). Шлам также замедляет отверждение композиции, однако действие его выражено мягче, т.к. его $\text{pH} \approx 8$, а зола имеет pH более 11.

Сильное влияние зола и шлам оказывают не только на процесс поликонденсации смолы КФЖ, но и на процесс твердения гипсового вяжущего (рис. 4). Это, очевидно, связано с тем, что мелкодисперсные частицы золы и шлама препятствуют быстрому структурообразованию гипсового камня из пересыщенного раствора $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

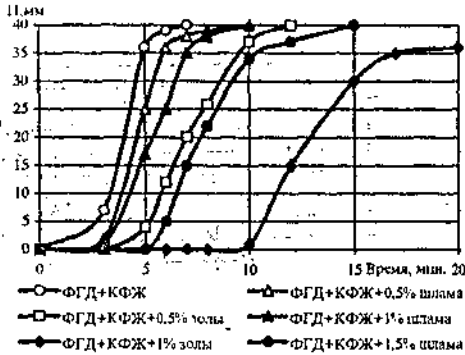


Рис.3. Кинетические кривые отверждения композиции ФГД (70%)-КФЖ (30%) с различным содержанием модифицирующих добавок /прибор Вика/

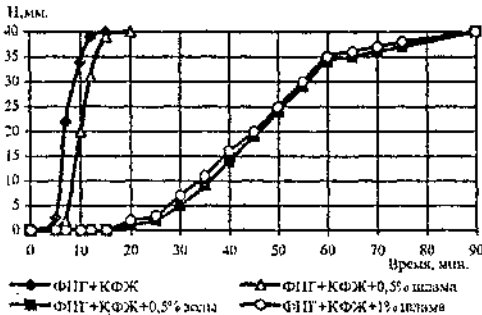


Рис. 4. Кинетические кривые отверждения композиции ФПГ(70%)-КФЖ(30%) с различным содержанием модифицирующих добавок /прибор Вика/

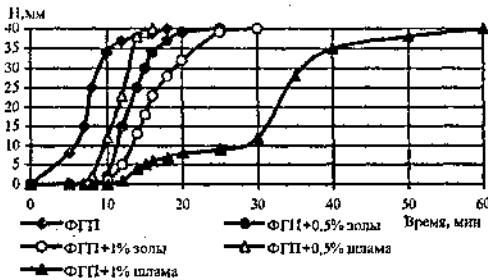


Рис.5. Кинетические кривые отверждения ФПГ с различным содержанием модифицирующих добавок /прибор Вика/

Введение замедлителей в композицию ФПГ-КФЖ дает аналогичные результаты (рис. 5).

Сравнение изменения временных интервалов начала-конец схватывания композиций ФГД - КФЖ (процессы структурообразования однозначно определяются поликонденсацией смолы, чистого полугидрата (формирование гипсового камня) и композиции ФПГ-КФЖ (наложение двух вышеуказанных процессов друг на друга) позволяет говорить о синергическом характере влияния золы и шлама на продолжительность жизнеспособности композиции ФПГ-КФЖ (табл. 1), который хорошо прослеживается при введении 1% шлама и 0,5% золы. Это позволяет в широких пределах изменять жизнеспособность композиции как за счет замедления процесса поликонденсации смолы КФЖ, подвижные молекулы которой обволакивают кристаллы гипса, препятствуя сращиванию их в монолитную структуру, так и за счет того, что мелкодисперсные частицы золы и шлама, распределенные в объеме композиции, препятствуют быстрому структурообразованию гипсового камня из пересыщенного раствора $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Данные, полученные при помощи экстракционного метода оценки степени отверждения полимерной матрицы, показывают,

что с увеличением содержания в составе композиции ФГД-КФЖ золы до 2% повышается степень отверждения смолы КФЖ. Введение в состав композиции золы в количестве 2% позволяет снизить Δm ~ на 25% (рис. 6).

Таблица 1

Изменение интервалов начало-конец схватывания при введении замедлителей.

| Вид и количество вводимого замедлителя | Интервал начало-конец схватывания, мин. для композиций | | |
|--|--|---------|---------|
| | ФГД - КФЖ | ФПГ | ФПГ-КФЖ |
| Исходная композиция | 2 - 6 | 2 - 15 | 2 - 14 |
| Шлам, 0,5% | 3 - 8 | 6 - 15 | 8 - 14 |
| Шлам, 1,0% | 4 - 9 | 12 - 55 | 18 - 85 |
| Зола, 0,5% | 4 - 11 | 10 - 18 | 18 - 85 |

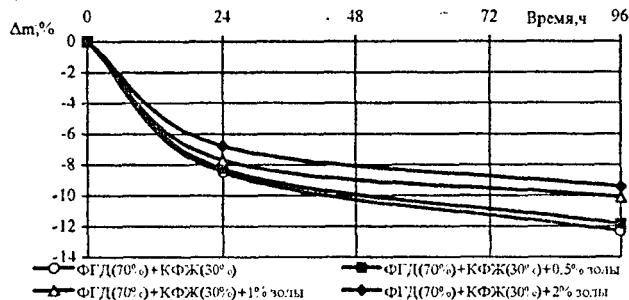


Рис. 6. Изменение массы образца КМ на основе ФГД (70%) и КФЖ (30%) с добавками золы за счет вымывания несшитой смолы

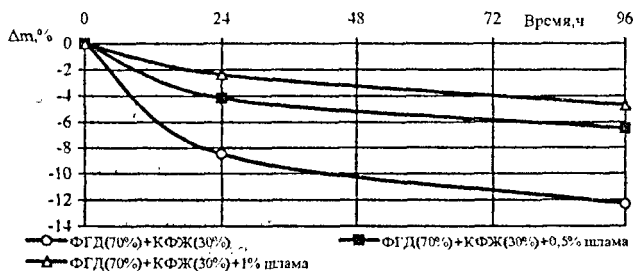


Рис. 7. Изменение массы образца КМ на основе ФГД (70%) и КФЖ (30%) с добавками шлама за счет вымывания несшитой смолы

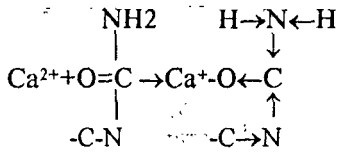
При введении 0,5% шлама в состав композиции Δm снижается в 2 раза, а при введении 1% шлама - в 3 раза по сравнению с исходной композицией (рис. 7). Введение в состав композиции шлама и золы в изученном интервале повышает степень отверждения полимерной матрицы за счет химического и физико-химического взаимодействия компонентов добавок с молекулами смолы КФЖ.

Глава 4. Исследование влияния модифицирующих добавок на процессы структурообразования полимерфосфогипсовых композиций.

Анализ данных ИКС позволяет утверждать, что в спектрах всех образцов основными полосами поглощения являются полосы валент-

ных колебаний химических связей компонентов фосфогипса, прежде всего связи S-O в группе SO_4^{2-} , входящей в состав гипса и ангидрита. Полосы поглощения валентных колебаний связей C-O, C=O, группы -CH₂ выражены слабо, смещены в сторону больших длин волн, что указывает на взаимодействие этих групп с атомами структуры фосфогипса, шлама и золы. Полосы поглощения деформационных и валентных колебаний NH₂- и NH- групп более интенсивны, что указывает на их сильную поляризацию в КМ под действием катионов кальция и других металлов.

Очень слабые максимумы валентных колебаний связи Si-O при $780 \div 880 \text{ см}^{-1}$ присутствуют только в ИК-спектрах на основе ФПГ. Наличие в ИК-спектрах описанных образцов слабого максимума валентных колебаний связи C-O позволяет считать, что химически активной в молекулах карбамид-формальдегидной смолы является карбонильная группа -C=O. Катионы кальция взаимодействуют с атомами кислорода этой группы по донорно-акцепторному механизму, вследствие



чего двойная связь рвется. Это приводит к смещению электронной плотности от атомов углерода к атомам кислорода и от атомов азота группы -NH к атомам углерода. Происходит поляризация связи N-H. Концевые группы -CH₂ в молекулах КФЖ также могут вступать в химическое взаимодействие с другими атомами структуры, а атомы азота в связи C-N способны образовывать водородные связи.

В процессе структурообразования композиционного материала реализуются кальцийфосфатные связи $\text{CaO} \cdot m\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а введение в состав композиции золы, содержащей Al_2O_3 , приводит к образованию в композиции алюмофосфатных связок типа $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что способствует повышению прочностных характеристик и водостойкости материала.

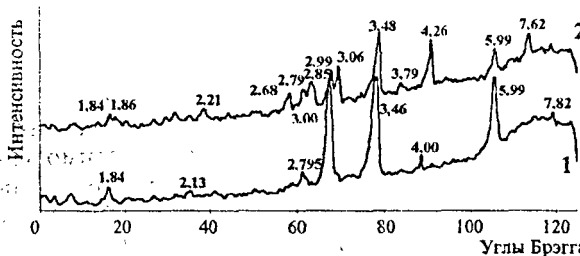


Рис. 8. Данные РСА: 1 - ФПГ; 2- ФПГ + зола

По данным РСА (рис.8), введение в состав композиции золы способствует формированию более связанной структуры материала за счет лучшего формирования кристаллической решетки гидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. И хотя смола мешает созданию плоскостей на больших расстояниях, т.е. формированию дальнего порядка, отмечено наличие химического взаимодействия между неорганическими компонентами, в том числе $\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2$, $\gamma\text{-}2\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ со смолой. Кроме того, при введении в состав композиции золы отмечено лучшее формирование гидросиликатных фаз $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - полимерных не-

органических радикалов, обладающих неспаренными электронами оборванных химических связей. Обладая большой реакционной способностью, гидросиликаты кальция связывают в монолит все компоненты твердеющих многокомпонентных систем.

Термостойкость композиций различного состава определяется присутствием органического связующего. Термогравиметрический анализ (табл. 2) показал, что композиции на основе ФПГ и КФЖ с добавками золы характеризуются потерями массы, которые при всех исследуемых температурах превышают аддитивные значения, что свидетельствует о влиянии ФПГ на формирование менее термоустойчивой структуры при получении КМ. Влияние ФПГ в механической смеси незначительное и фактические потери массы ~ на 25% превышают расчетные.

Таблица 2

Данные термогравиметрического анализа модельных систем

| Шифр модельной системы | Потери массы в % при температуре, °С | | | | | | | | |
|------------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
| ФПГ-КФЖ | 1,0 | 17,2 | 29,2 | 31,9 | 33,8 | 34,3 | 34,7 | 35,0 | 35,0 |
| | 1,9 | 4,8 | 18,0 | 23,4 | 25,6 | 28,9 | 31,5 | 31,5 | 31,5 |
| ФПГ-КФЖ-1% золы | 2,0 | 17,5 | 30,0 | 33,3 | 35,8 | 37,0 | 37,3 | 38,0 | 39,5 |
| | 1,9 | 4,8 | 18,0 | 23,4 | 25,6 | 28,9 | 31,5 | 31,5 | 31,5 |
| ФПГ-КФЖ-3% золы | 0,3 | 16,0 | 26,0 | 30,0 | 32,0 | 34,0 | 34,5 | 35,0 | 36,5 |
| | 1,9 | 4,8 | 18,0 | 23,4 | 25,6 | 28,9 | 31,5 | 31,5 | 31,5 |
| ФГД-КФЖ | 2,1 | 18,8 | 34,3 | 37,1 | 39,0 | 41,5 | 41,5 | 41,5 | 42,5 |
| | 4,7 | 19,1 | 32,7 | 37,8 | 40,0 | 43,3 | 45,8 | 45,8 | 45,8 |
| ФПГ-КФЖ* | 2,2 | 8,8 | 21,1 | 24,0 | 26,0 | 28,0 | 28,1 | 29,0 | 29,0 |
| | 1,9 | 4,8 | 18,0 | 23,4 | 25,6 | 28,9 | 31,5 | 31,5 | 31,5 |
| ФПГ-КФЖ-3% золы* | 2,2 | 8,8 | 22,1 | 25,0 | 28,2 | 30,9 | 31,1 | 31,9 | 31,9 |
| | 1,9 | 4,8 | 18,0 | 23,4 | 25,6 | 28,9 | 31,5 | 31,5 | 31,5 |

Примечание: * -механическая смесь; числитель - экспериментальные значения, знаменатель - аддитивные значения.

Полученные результаты позволяют более обоснованно формулировать рекомендации по композиционному составу для обеспечения требуемых свойств материала.

Глава 5. Технология формирования разработанных материалов.

Изучались композиции, содержащие 20-50% масс. смолы. Снижение содержания смолы уменьшает стоимость получаемого материала, однако при этом резко снижается прочность и увеличивается водопоглощение КМ, т. к. недостает связующего для формирования монолитного материала (табл. 3).

Наиболее высокими прочностными характеристиками обладает материал, содержащий ~ 2% шлама или ~ 1% золы (рис. 9). Увеличение прочностных показателей связано с участием шлама и золы в процессах структурообразования.

Свойства заливочных КМ

| Содержание компонентов, % | | Разрушающее напряжение, МПа при | | Плотность ρ , кг/м ³ | W, % |
|---------------------------|-----|---------------------------------|--------|--------------------------------------|------|
| ФГД | КФЖ | изгибе | сжатии | | |
| 50 | 50 | 6,6 | 17,7 | 1280 | 8,3 |
| 70 | 30 | 2,9 | 5,9 | 1270 | 29,7 |
| 80 | 20 | 0,3 | 1,0 | 1110 | 39,9 |

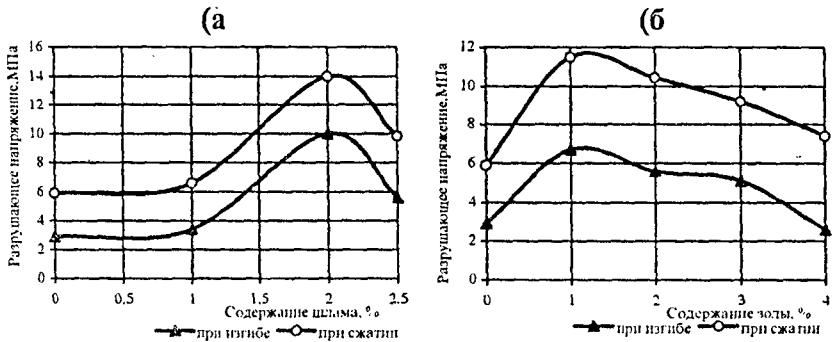


Рис. 9. Зависимость прочностных характеристик КМ состава ФГД (70%) - КФЖ (30%) от содержания: а- шлама; б- золы

При введении золы в композицию КФЖ-ФПГ и чистое фосфогипсовое вяжущее прослеживаются аналогичные зависимости. Как видно из рис. 10, введение золы в композицию с ФПГ эффективнее, т. к. она участвует в процессе структурообразования не только полимерного каркаса, но и в формировании гипсового камня в результате гидратации ФПГ и образовании гидросиликатных комплексов. При введении золы в фосфогипсовое вяжущее прослеживается тот же характер зависимости, но не столь ярко выраженный, т.к. в этом случае зола участвует только в процессе образования гипсового камня (рис. 10).

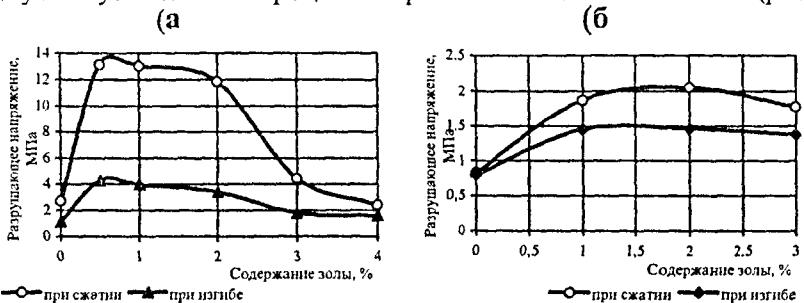


Рис. 10. Зависимость прочностных характеристик от содержания золы: а - в КМ состава ФПГ (70%) - КФЖ (30%), б - затворенном ФПГ

Для повышения прочностных характеристик КМ вводили отходы химических волокон, различные по своей природе и в разной форме. Наилучший армирующий эффект проявляется при использовании ацетатных и полиакрилонитрильных волокон (табл. 4), обладающих большей полярностью и сродством с КФЖ.

Таблица 4

Зависимость свойств КМ от вида волокнистого наполнителя

| Вид волокнистого наполнителя (содержание 2% масс) | Разрушающее напряжение, МПа при | | Плотность $\rho, \text{кг/м}^3$ | W, % |
|--|---------------------------------|--------|------------------------------------|------|
| | изгибе | сжатии | | |
| Отсутствует | 2,9 | 5,9 | 1270 | 29,7 |
| ПАН-волокно | 5,2 | 18,3 | 1530 | 7,7 |
| Ацетатное волокно | 7,2 | 19,1 | 1440 | 10,4 |
| Поликапроамидное волокно | 4,5 | 15,0 | 1260 | 22,0 |
| Полиэфирное волокно | 3,2 | 7,9 | 1200 | 28,0 |

Способы смешения компонентов в композиции (лопастная мешалка, шнековый смеситель, шнековый смеситель с решеткой) влияют на свойства КМ. Лучшими свойствами характеризуются композиции, где смешение компонентов проводили с помощью шнека с решеткой. При таком способе смешение происходит более равномерно, дополнительно измельчаются агломераты фосфогипса и в итоге увеличивается удельная и смачивающая поверхность частиц фосфогипса связующим.

Увеличение длины волокон выше 10-12 мм, равно как и повышение содержания в составе композиции свыше 2-2,5%, приводит к комкованию волокна, неравномерному распределению по объему композиционного материала, формированию рыхлой, дефектной структуры и снижению физико-механических показателей (табл. 5).

Таблица 5

Физико-механические свойства КМ с добавками ацетатного волокна

| Содержание компонентов, % | | | Разрушающее напряжение, МПа | | Плотность $\rho, \text{кг/м}^3$ | W, % |
|---------------------------|-----|-------------------|-----------------------------|------------|------------------------------------|------|
| ФГД | КФЖ | ацетатное волокно | при изгибе | при сжатии | | |
| 70 | 30 | - | 2,9 | 5,9 | 1270 | 29,7 |
| 69 | 30 | 1 | 3,0 | 6,4 | 1440 | 20,4 |
| 68 | 30 | 2 | 7,2 | 19,1 | 1440 | 10,4 |
| 67 | 30 | 3 | 4,5 | 9,2 | 1420 | 15,5 |

Установлено, что композиции с ФГД являются не водостойкими (коэффициент водостойкости $K_v=0,57$), а композиции на основе ФПГ характеризуются повышенной водостойкостью, что значительно расширяет область их применения ($K_v=0,93 \div 0,97$).

Одним из методов, позволяющих сформировать более плотную, прочную и менее дефектную структуру КМ, является прессование, по-

звляющее уменьшить расстояние между структурообразующими элементами и создать дополнительные условия для их химического или физико-химического взаимодействия.

Таблица 6

Влияние давления формования на свойства материала из ФПГ

| Давление формования, МПа | Свойства | | | |
|--------------------------|---------------------|---------------------|------|----------------------------|
| | $\sigma_{сж}$, МПа | $\sigma_{из}$, МПа | W, % | ρ , кг/м ³ |
| Заливка | 0,8 | 0,7 | 70,0 | 600 |
| 10 | 10,2 | 9,9 | 12,0 | 1500 |
| 30 | 14,8 | 10,0 | 10,0 | 1600 |

Давление формования 10 МПа позволяет увеличить разрушающее напряжение при изгибе и сжатии в 13-14 раз, а давление 30 МПа - в 18 раз по сравнению с образцами, полученными методом заливки. Водопоглощение материала снижается в 6-7 раз (табл. 6).

Введение золы в фосфогипсовое вяжущее в количестве 0,5÷1% повышает прочностные показатели материала, полученного методом прессования и резко снижает водопоглощение (табл. 7).

Таблица 7

Влияние золы на свойства материала из ФПГ (давление 30 МПа)

| Состав, % масс | | Свойства | | | |
|----------------|------|---------------------|---------------------|------|----------------------------|
| ФПГ | зола | $\sigma_{сж}$, МПа | $\sigma_{из}$, МПа | W, % | ρ , кг/м ³ |
| 100,0 | - | 14,8 | 9,9 | 10,0 | 1600 |
| 99,5 | 0,5 | 15,0 | 13,6 | 3,5 | 1750 |
| 99,0 | 1,0 | 16,0 | 13,1 | 3,5 | 1850 |
| 98,0 | 2,0 | 15,7 | 13,0 | 7,0 | 1750 |

Получение изделий из фосфогипса и КФЖ методом прессования показало, что оптимальным является содержание смолы в композиции ~ 10% масс. При меньшем количестве не происходит полной пропитки наполнителя полимерным связующим, при большем содержании излишки смолы выдавливаются при прессовании.

При прессовании формируется достаточно плотная структура материала, характеризующаяся большим количеством химических и физико-химических связей между структурными элементами системы и сращиванием кристаллов фосфогипса. Влияние золы на повышение прочностных характеристик выражено не так сильно, поскольку взаимодействие между активными группами фосфогипса и смолы уже реализовано за счет уменьшения расстояния между структурообразующими элементами.

Для изучения возможности использования ФГД в качестве добавки при производстве керамического кирпича использовалась глина Гуселкинского месторождения (табл. 8). Установлено, что введение ФГД в состав формовочной массы кирпича в количестве до 10% приводит к незначительному снижению физико - механических характеристик. Вместе с тем происходит уменьшение плотности и резкое снижение усадки при сушке и обжиге, так как введение фосфогипса спо-

собствует формированию менее напряженной системы, поэтому не происходит образования трещин, как закрытых, так и сквозных, как это наблюдалось на образцах из глины.

Таблица 8

Зависимость свойств керамического кирпича от состава

| Состав, % масс | | Свойства | | | | |
|----------------|-----|---------------------|--------------------|----------------------------|-----------|------|
| Глина | ФГД | $\sigma_{сж}$, МПа | $\sigma_{н}$, МПа | ρ , кг/м ³ | усадка, % | W, % |
| 100 | - | 7,8 | 3,6 | 1670 | 9,3 | 12,5 |
| 98 | 2 | 7,9 | 3,0 | 1520 | 7,8 | 13,1 |
| 97 | 3 | 6,9 | 3,2 | 1500 | 4,7 | 16,0 |
| 90 | 10 | 6,6 | 4,0 | 1500 | 4,4 | 17,7 |
| 80 | 20 | 6,7 | 2,6 | 1500 | 3,2 | 19,6 |

Для получения изделий с меньшей объемной массой и повышенной пористостью в производстве кирпича применяют различные органические выгорающие добавки. Использование в качестве таких добавок отходов химических волокон делает материал пористым, плотность его приближается к 1000 кг/м³, увеличение количества вводимого волокна до 5% способствует дальнейшему снижению плотности (табл. 9).

Таблица 9

Зависимость свойств материала от содержания вязкого волокна

| Состав, % масс | | | Свойства | | | |
|----------------|------|----------------|---------------------|--------------------|----------------------------|-----------|
| Глина | ФГД | вязкое волокно | $\sigma_{сж}$, МПа | $\sigma_{н}$, МПа | ρ , кг/м ³ | усадка, % |
| 50,0 | 50,0 | - | 3,3 | 1,5 | 1310 | 5,0 |
| 48,5 | 48,5 | 3,0 | 2,0 | 1,2 | 1100 | 4,6 |
| 47,5 | 47,5 | 5,0 | 1,3 | 1,1 | 990 | 4,0 |

Такой материал по прочностным показателям и плотности можно рекомендовать в качестве теплоизоляционного или для строительства малозатяжных зданий.

Глава 6. Создание математической модели композиционного материала статистико-экспериментальными методами и оптимизация состава и технологического режима переработки.

Разработка математической модели производилась методом полного факторного эксперимента, оптимизация - симплексным методом, а исследование так называемой «почти стационарной области» - методами центрального композиционного планирования (ЦКП) на примере заливной композиции состава ФГД(70%)-КФЖ(30%) с добавками золы.

В качестве параметров оптимизации были выбраны $\sigma_{сж}$ (Y1), $\sigma_{нз}$ (Y2) и водопоглощение КМ (Y3).

В качестве факторов, оказывающих определяющее влияние на параметры оптимизации были выбраны: содержание связующего - смолы КФЖ в составе композиции - фактор X1; количество вводимой в композицию золы - фактор X2; время гомогенизации

(перемешивания) композиции - фактор ХЗ. Для них были выбраны основные уровни и интервалы варьирования.

Проверка результатов воспроизводимости (вычисление значения критерия Кохрена и сравнение его с табличным значением) дала положительный результат для всех выбранных параметров оптимизации.

Математическое описание процесса определяли при помощи метода полного факторного эксперимента в виде отрезка ряда Тейлора, ограничиваясь в первом приближении его линейной частью:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_n X_n + \beta_{12} X_1 X_2 + \dots + \beta_{(n-1)n} X_{n-1} X_n + \dots + \beta_{11} X_1^2 + \dots + \beta_{nn} X_n^2 + \dots$$

Для проведения полного факторного эксперимента строили матрицу планирования и ставили опыты согласно плану.

Расчет коэффициентов уравнения регрессии, оценка их значимости и проверка адекватности полученных уравнений велись по стандартной методике.

В результате проведенных расчетов были получены следующие уравнения регрессии:

$$Y_1 = 1906 + 0,389X_1 - 0,409X_2 + 0,059X_3 + 0,084X_1X_2 - 0,014X_1X_3 + 0,024X_2X_3$$

$$Y_2 = 0,676 + 0,154X_1 - 0,084X_2 + 0,061X_3 + 0,004X_1X_2 + 0,029X_1X_3 + 0,016X_2X_3$$

$$Y_3 = 15,739 - 1,399X_1 - 4,199X_2 - 0,324X_3 + 4,159X_1X_2 + 2,464X_1X_3 - 0,469X_2X_3$$

Оптимизацию проводили симплексным методом, сущность которого заключается в расчете начальной серии опытов (исходного симплекса), вычисления условий проведения следующего опыта и циклическом повторении в течение всего процесса оптимизации следующих процедур:

- сравнение полученного результата с результатами предыдущей серии опытов;
- исключение самого «неудачного» (с точки зрения выбранного критерия оптимальности) опыта и замена его на полученный результат;
- расчет условий и проведение нового опыта.

Достижение экстремума критерия оптимальности характеризовалось тем, что следующий шаг возвращает условия проведения нового опыта в предыдущую точку факторного пространства и дальнейшее движение прекращается.

Очевидно, что экстремумы выбранных параметров оптимизации не находятся в одной точке факторного пространства. Основываясь на этом предположении, в качестве основного был выбран параметр оптимизации Y_1 и поиск максимума проводился по нему. Ограничения на другие параметры оптимизации не накладывались. На основании полученных результатов показано, что максимальное разрушающее напряжение при сжатии достигнуто в точке факторного пространства, характеризующейся содержанием КФЖ 30%, золы - 0,38% и временем гомогенизации 2,2 мин.

Дальнейшее исследование области факторного пространства, где кривизна поверхности отклика велика и, вследствие этого, может быть описана многочленом не ниже второй степени, проводилось методами центрального композиционного планирования.

Глава 7. Апробирование разработанной технологии в производственных условиях.

Полученные данные о механизме взаимодействия между фосфогипсом и другими компонентами композиции позволили предположить ФГД в качестве добавки в глину, в составе которой присутствуют SiO_2 , Al_2O_3 , в производстве керамического кирпича. Были наработаны на Энгельском и Балаковском заводах строительных материалов опытные партии кирпичей с разным содержанием ФГД.

Таблица 10

Свойства кирпичей с добавками ФГД, наработанных на Энгельском и Балаковском заводах строительных материалов

| Месторождение глины | Содержание ФГД, % | Свойства кирпича | | | | |
|---------------------|-------------------|----------------------------|---------------------|--------------------|-------------|-----------|
| | | ρ , кг/м ³ | $\sigma_{сж}$, МПа | $\sigma_{и}$, МПа | МРЗ, /цикл/ | W, % 24 ч |
| «Гуселки» | - | 1900 | 13 М125 | 2,7 М125 | 25 | 11,1 |
| «Гуселки» | 10 | 1820 | 15,4 М150 | 2,78 М125 | 25 | 12,6 |
| «Гуселки» | 20 | | 10,5 М100 | 2,2 М100 | 25 | 19,0 |
| «Федоровское» | 10 | | 16,0 М150 | 1,73 М50 | | |
| «Горсвалка» | - | - | 9,2 М75 | 2,36 М100 | 25 | |
| «Горсвалка» | 10 | | 11,2 М100 | 2,34 М100 | 25 | 17 |

Примечание: числитель - разрушающее напряжение, МПа; знаменатель - соответствующие марке кирпича по ГОСТ 530-95.

Из приведенных данных следует, что введение добавок ФГД в состав глины месторождений «Гуселки» и «Горсвалка» приводит к повышению $\sigma_{сж}$, уменьшению массы кирпича и незначительному увеличению водопоглощения. Морозостойкость остается неизменной - 25 циклов и соответствует требованиям ГОСТ 530-95 (табл.10).

Введение добавок ФГД в глину, которая обогащена кремнеземом более, чем на 80% (месторождения «Федоровское», «Знаменское»), не дает положительных результатов по перерабатываемости формовочной смеси и физико-механическим свойствам готового кирпича.

Результаты свидетельствуют о целесообразности и эффективности использования фосфогипса в качестве добавки при производстве керамического кирпича. Введение фосфогипса в формовочную смесь обеспечивает пластичность формовочной массы, что позволяет уменьшить нагрузку на механическое оборудование при формовании кирпича, а также уменьшить «бой» ~ на 10% при разгрузке кирпича россыпью. Кроме того, использование фосфогипса снижает стоимость

изделий и одновременно решает экологическую проблему Балаковского района Саратовской области.

Основные выводы:

1. Разработаны полимерфосфогипсовые композиции с регулируемыми сроками отверждения путем введения модифицирующих добавок, обеспечивающих требуемые свойства материала.

2. Установлен механизм процесса структурообразования композиций на основе карбамидоформальдегидной смолы и фосфогипса. Показано, что время жизнеспособности композиции и кинетика отверждения в значительной мере определяются водородным показателем среды; это позволяет путем изменения pH системы за счет введения модифицирующих добавок управлять процессом отверждения и формировать заданную структуру и свойства полимерфосфогипсовой композиции.

3. Доказана эффективность направленного регулирования свойств композиционного материала путем:

- * введения модифицирующих добавок, повышающих прочностные характеристики в 2-3 раза и снижающих водопоглощение в 4 раза;
- * введения в состав композиции отходов химических волокон различной природы, что приводит к повышению прочностных показателей в 2,5 - 3 раза и снижению водопоглощения в 3-4 раза;
- * использования различных способов гомогенизации композиции, что позволяет снизить в ~4 раза водопоглощение материала и в ~4 раза повысить прочностные показатели.

4. На примере заливочной композиции методом полного факторного эксперимента создана математическая модель композиционного материала, симплексным методом оптимизированы его свойства.

5. Осуществлено апробирование разработанной технологии керамического кирпича с добавками фосфогипса на Энгельском заводе строительных материалов и Балаковском заводе сборного железобетона и производства кирпича. Нарботанные партии кирпича использованы для создания перегородок в Энгельском филиале СПИ, стен и перегородок сушильных камер ремонтно-строительного участка №1 и душевых ремонтно-строительного цеха ПО «Минудобрения» (г. Балаково). Результаты эксплуатации в течение 10 лет свидетельствуют, что разработанные материалы решают экологические проблемы за счет использования техногенных отходов промышленных предприятий; обеспечивают требуемые эксплуатационные свойства и долговечность строительных сооружений; снижают расход кирпича для строительства за счет сокращения отходов при погрузочно-разгрузочных работах и транспортировке; снижают стоимость сформованных изделий на 10%.

Основные положения и результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Использование фосфогипса для получения композиционных материалов строительного назначения/ С.Е. Артёменко, Л.Г. Глухова,

О.М. Сладков, В.В. Андреева, С.В. Арзамасцев // Системный анализ и управление в задачах рационального природопользования и охраны окружающей среды: Тез. докл. I Всесоюзной научно-технической конф., Цахкадзор, 14-18 марта 1988. - Ереван, 1988. - С.25.

2. Композиционные материалы строительного назначения на основе фосфогипса и различных добавок/ С.Е. Артёменко, В.В. Андреева, Л.Г. Глухова, О.М. Сладков, С.В. Арзамасцев // Тез. докл. I Региональной научно-практической конференции. - Барнаул, 1991. - С.16.

3. А. с. 1579912 СССР, МКИ С 04 В 28/00 Композиция для изготовления строительных изделий/ С.Е. Артеменко, В.В. Андреева, С.В. Арзамасцев, Н.В. Федякова (СССР). - № 4439884/31-33; Заявлено 13.06.88; опубл. 22.03.90//Открытия, изобретения. -1990. -№27.

4. Артеменко С.Е., Андреева В.В., Арзамасцев С.В. Полимерфосфогипсовые материалы строительного назначения //Долговечность материалов и элементов конструкций в агрессивных и высокотемпературных средах: Межвуз. научн. сб./Сарат. политехн. ин-т. -Саратов, 1988. -С. 23-25.

5. Артеменко С.Е., Андреева В.В., Арзамасцев С.В. Использование золы в качестве добавки в полимерфосфогипсовую композицию//Совершенствование добычи и переработки горючих сланцев: Тез. докл. IX республ. конф. молодых специалистов и ученых. -Кохтларьве, 1989. -С.66.

6. Керамический кирпич с добавкой фосфогипса: Информлисток №73-91/Сарат. ЦНТИ; Сост. В.В. Андреева, С.В. Арзамасцев, С.Е. Артеменко. -Саратов, 1991. -1с.

7. Композиционный материал строительного назначения на основе фосфогипса: Информлисток №91-6/Сарат. ЦНТИ; Сост. В.В. Андреева, С.В. Арзамасцев, С.Е. Артеменко. -Саратов, 1991. -1с.

8. Артеменко С.Е., Андреева В.В., Арзамасцев С.В. Утилизация фосфогипса и сланцевой золы для приготовления тампонажных растворов//Экологические аспекты производства строительных материалов: Тез. докл. Всес. конф. -Пенза, 1992. -С.8.

9. Арзамасцев С.В., Артеменко С.Е., Андреева В.В.. Композиция для изготовления строительных изделий на основе фосфогипса и карбамидной смолы//Проблемы новаторской деятельности ученых, изобретателей и других творческих работников в условиях реформирования экономики: Тез. докл. обл. конф. - Саратов, 1996. -С.76-77.

10. Композиционные строительные материалы на основе дисперсных отходов промышленных предприятий/С.В. Арзамасцев, С.Е. Артеменко, В.В. Андреева, С.Н. Стаценко//Современные проблемы строительного материаловедения: Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. Часть 5. -Казань, 1996. -С.77.

11. Арзамасцев С.В., Андреева В.В., Артеменко С.Е. Изучение процессов структурообразования КМ при введении модифицирующих добавок //Перспективные полимерные КМ. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: Тез. докл. Междунар. конф. «Композит 98». -Саратов, 1998. -С.81.

12. Арзамасцев С.В., Андреева В.В., Артеменко С.Е. Полимерфосфогипсовые материалы строительного назначения/Сарат. гос.

техн. ун-т. Технол. ин-т. -Энгельс, 1999. - 11с. -Деп. в ВИНТИ 04.11.99. №3201-В98.

13. Композиционный материал на основе фосфогипса для строительных изделий: Информлисток/Сарат. ЦНТИ; Сост. С.В. Арзамасцев, В.В. Андреева, С.Е. Артеменко. -Саратов, 1999. -1с.

14. Арзамасцев С.В., Андреева В.В. Влияние добавок на структуру композиционных строительных материалов на основе фосфогипса// Современные технологии в образовании и науке. Высшая школа-99; Тез. докл. Междунар. конфер.-совещ. -Саратов, 1999.-С.32.

15. Арзамасцев С.В., Андреева В.В., Артеменко С.Е. Отходы - сырье для производства строительных материалов//Современные технологии в образовании и науке. Высшая школа-99; Тез. докл. Междунар. конфер.-совещ. -Саратов, 1999.-С.33.

АРЗАМАСЦЕВ Сергей Владимирович

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРФОСФОГИПСОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

АВТОРЕФЕРАТ

Ответственный за выпуск доцент, к. т. н. С.Г. Кононенко

Корректор О.А. Панина

Лицензия ЛР №020271 от 15.11.96

Подписано в печать 18.05.00

Формат 60x84 1/16

Бум. тип. Усл.-печ.л. 1,0

Уч.-изд.л. 1,0

Тираж 100 экз. Заказ 221.

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет
410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Копипринтер СГТУ 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77