DOI: 10.34031/2618-7183-2021-4-6-69-81

*Бахтин А.С. *, кандидат технических наук, доцент,
Любомирский Н.В., доктор технических наук, профессор,
Федоркин С.И., доктор технических наук, профессор,
Бахтина Т.А., кандидат технических наук, доцент,
Биленко Г.Р., аспирант,
Академия строительства и архитектуры,
Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Россия*
*Ответственный автор E-mail: aleserba@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ГИПСОИЗВЕСТКОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Аннотация: использование вторичного сырья для производства строительных материалов является современным трендом в решении экологических задач. В Республике Крым на различных предприятиях в большом количестве скопились отвалы вторичного сырья – фосфогипса и известковой пыли. Анализ фосфогипса, находившегося в отвалах более 5 лет показал, что по своим качественным показателям его можно отнести ко 2-му сорту в соответствии с ГОСТ 4013-2019, а удельная эффективная активность ЕРН ($A_{эфф}$) соответствует I классу материалов, что делает его пригодным для производства гипсовых вяжущих. Опытные образцы-цилиндры изготавливали из смеси фосфогипса с известковой пылью состава 1:1 при давлении 30 МПа и далее подвергали твердению по трем схемам, с целью разделения прохождения различных типов твердения и исследования каждого из них на физико-механические свойства полученного материала. Анализ экспериментальных данных позволил установить эффективность одновременного протекания в системе двух типов твердения – карбонатного и гидратационного для известкового и фосфогипсового компонентов сырьевой смеси соответственно. В результате организации смешанного типа твердения гипсоизвесткового вяжущего, в течение 90 минут получены образцы прочностью при сжатии 26,5 МПа и коэффициентом размягчения 0,63. Образующийся в процессе карбонат кальция, являющийся продуктом реакции между гидроксидом кальция и углекислым газом, существенно повышает водостойкость продуктов гидратации гипсового вяжущего. Установлено, что при оптимальном сочетании технологических факторов и условий твердения, возможно существенное повышение физико-механических характеристик карбонизированного материала в короткие временные сроки.

Ключевые слова: фосфогипс, известковая пыль, принудительная карбонизация, свойства

Введение

По мере развития современного производства, наряду с его масштабностью и темпами роста, всё большую актуальность приобретают проблемы разработки и внедрения мало- и безотходных технологий. Эта тенденция обусловлена тем, что производственная деятельность вплоть до самого последнего времени, в основном строилась по одному принципу – максимальной эксплуатации природных ресурсов и игнорирования проблемы накопления отходов производства. При этом, лишь небольшая часть природных ресурсов, перерабатываемых в процессе производственной деятельности, превращается в целевые продукты, большая же часть их попадает в отходы. Этот путь был возможен до тех пор, пока масштабы отходов не стали превышать границы способности экологических систем к самовосстановлению и функционированию без негативных последствий для человечества в региональном и мировом масштабах. Следует отметить, что в качестве отходов подразумеваются как твёрдые, так и газообразные вещества. Современная производственная деятельность человека порождает определенные проблемы экологической безопасности, одной из которых является прогрессирующее изменение климата. Согласно международному научному и политическому консенсусу, основная причина происходящих на планете климатических изменений – повышения средней годовой температуры атмосферы – заключается в усилении парникового эффекта из-за увеличения содержания в атмосфере парниковых газов. К ним относятся прежде всего углекислый газ (CO_2) и метан (CH_4). По данным Международного энергетического агентства (МЭА) ежегодные мировые выбросы CO_2 в период с 2013 по 2020 гг. росли с 32 Гт до 37,1 Гт соответственно. Эти данные согласуются с «Докладом об особенностях климата на территории Российской Федерации за 2019 год», представленным Федеральной службой по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Доклад сформирован на основе анализа изменчивости концентрации парниковых газов в РФ, который ведется на пяти станциях. Три станции (Териберка, Тикси, Новый порт) расположены в Арктической зоне РФ и 2 станции (Обнинск и Приокско-Тerrasный биосферный заповедник) в центральном районе Европейской части России. Согласно данным

доклада, концентрация углекислого газа в атмосфере Земли неуклонно растет. В 2019 г. она достигла очередного максимума. Среднегодовое значение на станциях РФ, расположенных в фоновых условиях, приблизилось к 414 ppm, а максимальные за год концентрации, наблюдаемые в зимние месяцы, превысили значение 420 ppm. Рост концентрации CO₂ за 2019 г. превысил наблюдавшийся в 2018 г. и значение средней глобальной скорости роста за предшествующий десятилетний период (2,26 ppm/год).

Основными поставщиками техногенного CO₂ в атмосферу Земли являются энергетический, транспортный и промышленный сектора мировой экономики. В связи с обозначенной проблемой наблюдаются консолидированные действия правительств многих стран и различных международных организаций, в том числе и России. Основой этих действий является разработка эффективных мер по снижению техногенных газообразных выбросов, в особенности CO₂ в различных секторах экономики. Также проблемой является образование и накопление в процессе производства основного продукта – миллионов тонн твердых побочных продуктов. Государственная политика большинства развитых стран ориентирована на минимизацию образования и накопления различных отходов. Более того, эти страны рассматривают переработку отходов как источник прибыли. Существуют различные методы решения проблемы с отходами, такие как захоронение, размещение на технически оборудованных полигонах и переработка с получением дополнительной продукции с добавленной стоимостью. Более перспективным направлением считается переработка. Отмечается прямая зависимость между экономическим уровнем развития страны и её обращением с различными отходами. Так, в Японии доля перерабатываемых отходов стремится к 100%, а в ряде стран Западной Европы доля переработки отходов превышает 60%. На сегодняшний день состояние управления отходами в России можно оценить, как неудовлетворительное. Данный вывод объясняется тем, что на полигонах промышленных предприятий в процессе производства основного продукта накопились миллионы тонн различных твердых попутных продуктов. Как правило, это вторичное сырьё является источником загрязнения почв, подземных и поверхностных вод тяжелыми металлами, фтором, сульфатами, нитратами, а также загрязнения воздуха взвешенными твердыми частицами категории PM_{2,5} и PM₁₀ в пятикилометровой зоне вокруг источника. Следует также отметить значительные земельные площади, занятые отходами. Источниками загрязнения вышеперечисленных отходов и вредных соединений в основном являются предприятия чёрной и цветной металлургии, топливной, энергетической и химической промышленности, предприятия по производству строительных материалов, изделий и конструкций, а также автотранспорт.

Соответственно, объективно возникает потребность перехода к принципиально новой модели социально-экономического развития – к замкнутым системам производства, предполагающим, максимально ограниченное воздействие производства на окружающую природную и социальную среду с учетом планомерного и целенаправленного роста его объемов и экологического совершенства. Определяющим для такого перехода является требование разумного использования всех компонентов исходного сырья, максимального уменьшения энерго-, материало- и трудоемкости производства и поиск новых экологически обоснованных сырьевых и энергетических технологий, с чем во многом связано снижение отрицательного воздействия на окружающую среду и ущерба ей, включая смежные отрасли народного хозяйства. Основным при достижении этой цели является разработка новых технологических процессов и производств и усовершенствование существующих по энерготехнологическим, экономическим и экологическим параметрам.

Наиболее существенным отличительным признаком, повышающим экологизацию строительства, является применение строительных материалов и изделий с низкой эмиссией CO₂ [1-3], изготавливаемых по технологиям, принципиальной особенностью которых является поглощение и связывание (секвестрация) антропогенного углекислого газа (использование его в качестве сырьевого компонента). В промышленности строительных материалов одним из наиболее энергоемких процессов является производство портландцемента и смежных вяжущих, на долю которых приходится 8% антропогенных выбросов CO₂ во всем мире [4, 5], что составляет 2,9-3,0 Гт/год. Для их сокращения рассматриваются различные направления, которые включают сокращение потребления энергии при производстве портландцемента, замену портландцементного клинкера вторичным промышленным сырьём [6] и разработку альтернативных связующих веществ [7-9], а также замену гидратационного твердения вяжущих веществ на карбонатное или их совместное применение [10-12]. Таким образом, анализ литературных источников дает основание предполагать, что использование крупнотоннажного вторичного сырья в производстве строительных материалов и изделий и организация их твердения в среде с повышенной концентрации CO₂, позволит получить материалы, отвечающие действующим нормативным требованиям и современным тенденциям «устойчивого развития». В частности, к перспективному вторичному сырью, с точки зрения организации различных типов твердения можно отнести фосфогипс и малоактивные известковые отходы.

Таким образом, в контексте вышеизложенного, существует научная проблема, для решения которой необходимо разработать и внедрить комплекс эффективных мер по снижению вредного воздействия произ-

водственной деятельности человека на окружающую среду. В частности, необходимо более эффективно вводить в повторный производственный цикл образующееся и накопленное в отвалах промышленных предприятий твердое вторичное сырьё, а также стремиться к снижению эмиссии техногенного CO_2 в атмосферу Земли. Для решения обозначенной научной проблемы, необходимо проведение соответствующих исследований в тех секторах экономики, где решение этой проблемы и внедрение полученных результатов в производственный цикл, даст ощутимый положительный эффект. Одним из перспективных направлений, в котором возможно применение вышеизложенных мер в комплексе, является промышленный сектор, в частности производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций.

Целью данной работы являлось исследование влияния принудительной карбонизации на свойства гипсоизвестковых систем на основе вторичного сырья и изучение эффективности одновременного протекания в системе двух типов твердения – карбонатного и гидратационного для известкового и фосфогипсового компонентов сырьевой смеси соответственно.

Методы и материалы

В качестве материалов для научных исследований использовали малоактивную известковую пыль, механически осаждаемую в циклонах и рукавных фильтрах шахтных печей АО «Крымский содовый завод», г. Краснопереконск, являющегося производителем и экспортером кальцинированной соды марок «А» и «Б». Одним из технологических переделов на территории завода является известковый цех, состоящий из 6 шахтных печей, производящих известь и углекислый газ необходимые для получения кальцинированной соды аммиачным методом. Необходимо отметить, что из всего полученного в шахтных печах CO_2 только 78-80% используется при насыщении водного раствора хлористого натрия в присутствии аммиака с образованием бикарбоната натрия. Остальная часть (20-22% CO_2) выбрасывается в атмосферу. Известковая пыль представляет собой малоактивный мелкодисперсный продукт, с содержанием активных CaO и MgO не более 35%, 6-7% которых являются пережженными. Малая активность и наличие пережженных частиц обуславливают отсутствие спроса на данное вторичное сырьё, в результате чего оно складывается на территории предприятия на открытых огражденных полигонах. Соответственно, при таких условиях хранения часть содержащегося в известковой пыли свободного CaO гасится и переходит в $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Анализ минералогического состава известковой пыли был проведен с помощью синхронного TG-DTA/DSC термического анализа на анализаторе STA 8000 (Perkin Elmer) в интервале температур 30-1000°C при скорости нагрева 10°C/мин, в динамической среде азота. Расчёт изменения массы на TG кривой проводили в программном комплексе Pyris 11 (Perkin Elmer) с помощью DTG кривой (для удобства визуального анализа на термограмме не представлена). Расчеты количественного содержания соответствующих минеральных фаз, проводили по стехиометрическим уравнениям. Результаты анализа представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Рис. 1. Термограмма известковой пыли

Fig. 1. Thermogram of lime dust

Таблица 1

Минералогический состав известковой пыли

Table 1

Mineralogical composition of lime dust

Потери в интервале температур 400-550 С, %	Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, %	Потери в интервале температур 600-1000 С, %	Содержание CaCO_3 , %	Примеси, %
8,95	36,79	20,82	47,32	до 16,0

В качестве сульфатсодержащего вторичного сырья использовали отвальный фосфогипс предприятия ООО «Титановые инвестиции», г. Армянск, получаемый в процессе производства фосфорной кислоты при переработке апатитового сырья Кольского полуострова. За период функционирования предприятия, по данным учёта в отвалах скопилось примерно 22-25 млн. тонн данного сырья (рис. 2).

Рис. 2. Общий вид некоторых технологических карт хранения фосфогипса

Fig. 2. General view of some technological maps of phosphogypsum storage

Известно [13], что апатиты Кольского месторождения являются одними из немногих, отвечающих требованиям радиационной безопасности и вероятно фосфогипс полученный после их переработки и длительное время находившийся в отвалах пригоден для использования в производстве строительных материалов и изделий. Результаты термического анализа и качественные показатели отвального фосфогипса представлены на рис. 3 и в табл. 2.

Рис. 3. Термограмма отвального фосфогипса
Fig. 3. Thermogram of the dump phosphogypsum

Таблица 2

Качественные показатели отвального фосфогипса

Table 2

Qualitative indicators of dump phosphogypsum

№ п/п	Наименование показателей, единицы измерения	Результат
1	Содержание кристаллизационной воды, % мас.	18,89
2	Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, % мас.	90,27
3	Массовая доля общих фосфатов (P_2O_5) на сухое вещество, %	0,7
4	Массовая доля общих фторидов (в пересчете на F), %	0,6
5	Массовая доля кадмия (Cd), мг/кг	0,00009
6	Массовая доля свинца (Pb), мг/кг	0,00021
7	Массовая доля мышьяка (As), мг/кг	0,0001
8	Удельная эффективная активность естественных радионуклидов ($A_{\text{эфф}}$), Бк/кг	310,0

Согласно данным, представленным в табл. 2, в соответствии с ГОСТ 4013-2019 исследуемый отвальный фосфогипс можно отнести ко 2-му сорту, а удельная эффективная активность ЕРН ($A_{\text{эфф}}$) соответствует I классу материалов. Таким образом, в соответствии с ГОСТ 125-2018 данный отвальный фосфогипс пригоден для производства гипсовых вяжущих.

Проведенный термический анализ показал (см. рис. 3), что фосфогипс имеет характерный эндотермический эффект в диапазоне температур 100...220°C, характеризующийся раздвоением в диапазоне температур 100...170°C и 170...220°C. Эндотермический эффект при 100...170°C соответствует дегидратации двухводного гипса до полугидрата. Эндотермический эффект при 170...220°C соответствует полному обезвоживанию. Экзотермический эффект в диапазоне температур 380...480°C также является характерным для гипсосодержащего сырья и соответствует перестройке кристаллической решетки в ангидритовую. Эндотермический эффект в диапазоне температур 30...100°C, соответствует удалению свободной воды. Исходя из полученных данных гипсовое вяжущее из фосфогипса получали путём его термической обработки в лабораторном вращающемся сушильном барабане при температуре 165...175°C и атмосферном давлении в течение 60 минут. После остывания, полученное фосфогипсовое вяжущее смешивали с известковой пылью в соотношении 1:1. Известковое сырьё предварительно высушивалось до постоянной массы в сушильном шкафу. Водосодержание сырьевой смеси было принято 15% мас. Давление прессования смеси было принято 30 МПа. Из полученной сырьевой смеси методом полусухого прессования изготавливали образцы-цилиндры диаметром и высотой 30 мм. Изготовленные опытные образцы были разделены на три серии (1, 2 и 3). Образцы серии 1 сразу после формования

помещались в сушильный шкаф с принудительной вентиляцией, предварительно нагретый до 55°C. Таким образом, из образцов достаточно быстро удалялась свободная вода (15% мас.), что препятствовало протеканию процесса гидратации фосфогипсового вяжущего. Образцы из серии 2 сразу после формования помещались в герметичную емкость и выдерживались в таких условиях в течение 90 мин, после чего также помещались в сушильный шкаф. Такой режим подразумевает протекание только процесса гидратации фосфогипсового вяжущего. Образцы серии 3 сразу после формования помещались в камеру принудительной карбонизации, где выдерживались в течение 90 мин. в условиях 35 % концентрации CO₂ и далее также высушивались до постоянной массы. Схема и общий вид камеры принудительной карбонизации представлены на рис. 4.

(1)

(2)

Рис. 4. Схема (1) и общий вид (2) камеры принудительной карбонизации
Fig. 4. Scheme (1) and general view (2) of the forced carbonation chamber

Качественное протекание реакции карбонизации определяли нанесением 1%-го раствора фенолфталеина на скол образца. Основные физико-механические характеристики опытных образцов, определяли по стандартным методикам для строительных материалов.

Результаты и обсуждения

На данном этапе исследований, для установления эффективности одновременного протекания в системе двух типов твердения – карбонатного и гидратационного для известкового и фосфогипсового компонентов сырьевой смеси соответственно определяли только физико-механические характеристики опытных образцов до и после принудительной карбонизации. Дополнительно, проводили термический анализ фрагментов опытных образцов с целью установления изменения минералогического состава полученного камня. Характеристики опытных образцов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики опытных образцов до и после принудительной карбонизации

Table 3

Characteristics of prototypes before and after forced carbonation

Наименование	Единицы измерения	Серия 1	Серия 2	Серия 3
Прочность при сжатии	МПа	7,3	19,1	26,5
Средняя плотность	кг/м ³	1437	1491	1577
Водопоглощение по массе	%	- *	22,1	18,9
Коэффициент размягчения		- *	0,39	0,63

Примечание: * – при выдержке в воде в течение 48 часов образцы разрушились, без возможности измерения необходимых величин (массы и разрушающего усилия в водонасыщенном состоянии)

Анализ данных табл. 3 показывает существенные отличия в исследуемых числовых показателях, характеризующих качественное протекание в системе реакции карбонизации известковой составляющей. Предыдущими исследованиями авторов [14-16] установлено, что принудительное карбонатное твердение систем, содержащих известь, сопровождается интенсивным образованием кристаллов карбоната кальция различных полиморфных модификаций (арагонит, кальцит). Результатом этого процесса является уплотнение структуры карбонизированного материала, а соответственно и увеличение показателей средней плотности, прочности, водостойкости и как следствие уменьшение водопоглощения по массе. Данная зависимость в определенной мере прослеживается и в результатах, представленных в табл. 3. Так прочность при сжатии карбонизированных образцов (серия 3) на 20% выше аналогичного показателя образцов не подверженных карбонизации. Для карбонизированных образцов также наблюдается увеличение плотности, водостойкости по коэффициенту размягчения и снижение водопоглощения по массе. Однако следует отметить, что в предыдущих исследованиях [14-16] разница в исследуемых показателях для известково-известняковых систем до и после карбонизации была более существенна. Объяснением данного факта является качественное определение прохождения реакции карбонизации во всем объеме опытных образцов. Данный показатель определялся распылением на скол образца спиртового раствора фенолфталеина. Результат определения представлен на рис. 5. Визуальный осмотр окрашенных фенолфталеином сколов образцов показывает, что образование карбонатного камня (серия 3), составляющего карбонизированный слой, начинается с поверхности образцов, постепенно продвигаясь вглубь. В средней и нижней части опытных образцов карбонизированный слой практически отсутствует. Это можно объяснить зависимостью процесса карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от исходного водосодержания сырьевой смеси. Известно [16, 17], что при высоком водосодержании системы химическая реакция карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ останавливается, а соответственно принятое в исследовании значение в 15% мас. оказалось завышенным. Результатом этого стало протекание реакции карбонизации в верхней зоне образца и ее дальнейшая остановка. Соответственно, поскольку образцы серии 2 не были подвержены принудительной карбонизации, их скол полностью окрашивается в розовый цвет, что качественно определяет равномерное распределение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по всему объему образцов.

Рис. 5. Толщина карбонизированного слоя опытных образцов
Fig. 5. Thickness of the carbonized layer of the prototypes

При этом необходимо отметить, что даже незначительное прохождение реакции и формирование соответствующего карбонатного слоя повлекло за собой определенные различия в исследуемых свойствах опытных образцов (см. табл. 3). Таким образом, можно предположить, что подбор оптимальных технологических факторов получения опытных образцов (водосодержание смеси, давление прессования, состав смеси, время и условия принудительной карбонизации) позволит осуществить протекание химической реакции карбонизации по всему объему материала и существенно повысить исследуемые свойства. Также необходимо отметить, что значения прочности при сжатии полученные за 90 минут принудительной карбонизации уже достаточно высокие, а значения водопоглощения и коэффициента размягчения требуют проведения дополнительных исследований для улучшения этих характеристик.

Поскольку образцы из серии 3 представляют наибольший интерес в плане организации смешанного типа твердения, для них дополнительно провели термический анализ фрагментов образцов из карбонизированного слоя (не окрашенные участки) и из центра образцов (окрашенные участки). Результаты анализа представлены на рис. 6 и 7 соответственно.

Рис. 6. Термограмма карбонизированного слоя опытных образцов из серии 3

Fig. 6. Thermogram of the carbonized layer of prototypes from series 3

Рис. 7. Термограмма не карбонизированного слоя опытных образцов из серии 3

Fig. 7. Thermogram of the non-carbonized layer of prototypes from series 3

Для удобства анализа рис. 6 и 7 данные характеризующие потерю массы образцами представлены в табл. 4. Из-за отсутствия на TG-кривой существенной ступени потери массы в диапазоне температур 445-490°C (см. рис. 6), расчетное значение потери массы представлено в табл. 4.

Таблица 4

Минералогический состав карбонизированных образцов

Table 4

Mineralogical composition of carbonized samples

Потери в интервале температур 60-220 °С, %	Содержание β-полугидрата, %	Потери в интервале температур 445-490 °С, %	Содержание Ca(OH) ₂ , %	Потери в интервале температур 660-910 °С, %	Содержание CaCO ₃ , %
Карбонизированный слой опытных образцов из серии 3 (не окрашенный)					
5,36	86,36	0,05	0,21	21,64	49,2
Не карбонизированный слой опытных образцов из серии 3 (окрашенный)					
7,3	34,88*	1,26	5,2	19,21	43,7

Примечание: * – данный показатель рассчитывался для дигидрата сульфата кальция в соответствии с ГОСТ 4013-2019

Анализ данных табл. 4 показывает, что количественный минералогический состав анализируемых зон опытных образцов различен. Так принудительная карбонизация приводит к уменьшению количества Ca(OH)₂ за счет связывания CO₂, образования продукта химической реакции – CaCO₃ и появления соответственно слоя не окрашиваемого при распылении раствора фенолфталеина на скол образца (см. рис. 5). Как отмечалось выше, вода, образующаяся при реакции карбонизации, по порам и капиллярам перемещается в центр и нижнюю зону образца, в результате чего в этой части капиллярно-пористая структура образца полностью заполняется водой, и реакция карбонизации прекращается. Потеря массы в диапазоне 60-220°С характеризует выделение кристаллизационной воды из продуктов гидратации приготовленного фосфогипсового вяжущего. Однако характерного раздвоенного эндотермического эффекта присущего дигидрату сульфата кальция на DSC-кривой не наблюдается. Это объясняется тем, что при принятых условиях получения фосфогипсового вяжущего (165...175°С) в качестве вяжущего продукта образуется метастабильный обезвоженный β-полугидрат, кристаллическая решетка которого идентична β-полугидрату, а его гидратация до дигидрата проходит через фазу β-полугидрата и требует наличия воды в системе и некоторого временного интервала. Поскольку реакция карбонизации протекает с выделением тепла, логично предположить, что в карбонизированном слое мог возникнуть дефицит воды и обезвоженный β-полугидрат перешел только в фазу β-полугидрата без последующей гидратации до дигидрата, что согласуется с количеством кристаллизационной воды для данного продукта гидратации гипсовых вяжущих (5,2...6,2%). Количество кристаллизационной воды для не карбонизированного слоя выделившейся в диапазоне 60...220°С составило 7,3%, что больше расчетного для β-полугидрата, а соответственно данная вода уже может выделяться из кристаллической решетки дигидрата сульфата кальция. Для проверки данного утверждения были проанализированы производные соответствующих DSC-кривых представленные на рис. 8 и 9.

Рис. 8. DSC-кривая и ее производная карбонизированного слоя опытных образцов из серии 3
Fig. 8. DSC-curve and its derivative of the carbonized layer of prototypes from Series 3

Рис. 9. DSC-кривая и ее производная не карбонизированного слоя опытных образцов из серии 3
Fig. 9. DSC-curve and its derivative of the non-carbonized layer of prototypes from Series 3

Детальный анализ рис. 8 и 9 показывает, что исследуемый тепловой поток в диапазоне 60...220°C имеет определенные различия. Так, на рис. 8 наблюдается монотонное изменение сигнала в исследуемом диапазоне температур, что может указывать на дегидратацию соответственно только β -полугидрата. На рис. 9 в аналогичной ситуации наблюдается аномальное отклонение потока, что говорит о дополнительном поглощении теплоты, необходимой для удаления остаточной 0,5 H_2O уже из кристаллической решётки дигидрата сульфата кальция. Данное наблюдение позволяет сделать вывод, что при избытке воды в системе β -полугидрат продолжает гидратироваться до дигидрата сульфата кальция.

Выводы

Полученные в ходе проведения данных исследований результаты, позволяют сделать вывод о возможности эффективного протекания в гипсоизвестковых вяжущих из вторичного сырья двух типов твердения – карбонатного и гидратационного для известкового и фосфогипсового компонентов сырьевой смеси соответственно. При этом, карбонат кальция, являющийся продуктом реакции между гидроксидом кальция и углекислым газом, существенно повышает водостойкость продуктов гидратации гипсового вяжущего. Представленные исследования могут служить основой для дальнейшей разработки композиционных вяжущих смешанного типа твердения и углублённого анализа физико-химических процессов, протекающих в данных системах. Результатом таких изысканий могут стать строительные материалы и изделия, а также технологии их получения, соответствующие современным тенденциям развития общества в рамках внедрения мало- и безотходных производственных технологий.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Крым в рамках научного проекта № 20-43-910002

Литература

1. Eklou S.O. A review on effects of curing, sheltering, and CO₂ concentration upon natural carbonation of concrete // Construction and Building Materials. 2016. Vol. 127. P. 306 – 320.
2. Ruan S., Unluer C. Influence of mix design on the carbonation, mechanical properties and microstructure of reactive MgO cement-based concrete // Cement and Concrete Composites. 2017. Vol. 80. P. 104 – 114.
3. Possan E., Thomaz W.A., Aleandri G.A., Felix E.F., C.P. dos Santos A. CO₂ uptake potential due concrete carbonation: A case study // Case Studies in Construction Materials. 2017. Vol. 6. P. 147 – 161.
4. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // Cement and Concrete Research. 2018. Vol. 114. P. 2 – 26.
5. Jang J.G., Kim G.M., Kim H.J., Lee H.K. Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials // Construction and Building Materials. 2016. Vol. 127. P. 762 – 773.
6. Хохряков О.В., Хозин В.Г., Харченко И.Я., Газданов Д.В. Цементы низкой водопотребности – путь эффективного использования клинкера и минеральных наполнителей в бетонах // Вестник МГСУ. 2017. Т. 12. В. 10 (109). С. 1145 – 1152.
7. Schneider M, Romer M, Tschudin M, Bolio H. Sustainable cement production-present and future // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41 (7). P. 642 – 650.
8. Panesar D.K., Mo L. Properties of binary and ternary reactive MgO mortar blends subjected to CO₂ curing // Cement and Concrete Composites. 2013. Vol. 38. P. 40 – 49.
9. Maddalena R., Roberts J.J., Hamilton A. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 186. P. 933 – 942.
10. Польшманн Х. Пути сокращения выбросов CO₂ при производстве альтернативных цементов // Цемент и его применение. 2016. № 2. С. 89 – 101.
11. Петропавловская В.Б. Повышение эффективности использования отходов пылеочистки базальтовых производств // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия: «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2020. № 1 (5). С. 25 – 33.
12. Петропавловская В.Б., Новиченкова Т.Б., Завадько М.Ю. Повышение прочности гипсовых строительных материалов и изделий путем принудительной карбонизации // Безопасность строительного фонда России. Проблемы и решения. 2017. № 1. С. 26 – 30.
13. Чернышева Р.А. Переработка фосфогипса в высококачественные вяжущие материалы // Строительные материалы. 2008. № 8. С. 4 – 7.
14. Бахтина Т.А., Любомирский Н.В., Бахтин А.С., Николаенко В.В. Получение строительных материалов на основе доломитовой извести ускоренного твердения за счет принудительной карбонизации // Вестник МГСУ. 2020. Т. 15. Вып. 1. С. 43 – 57.
15. Любомирский Н.В., Бахтин А.С., Бахтина Т.А., Николаенко В.В. Строительные материалы на основе известковой пыли и мелкодисперсного известняка // Строительство и реконструкция. 2020. № 4 (90). С. 112 – 121.

16. Lyubomirskiy N., Bakhtin A., Fic S., Szafraniec M., Bakhtina T. Intensive Ways of Producing Carbonate Curing Building Materials Based on Lime Secondary Raw Materials // *Materials*. 2020. № 13. P. 2304.
17. Van Balen K. Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature // *Cement & Concrete Research*. 2005. Vol. 35. Issue 4. P. 647 – 657.

References

1. Eklou S.O. A review on effects of curing, sheltering, and CO₂ concentration upon natural carbonation of concrete. *Construction and Building Materials*. 2016. 127. P. 306 – 320.
2. Ruan S., Unluer C. Influence of mix design on the carbonation, mechanical properties and microstructure of reactive MgO cement-based concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2017. 80. P. 104 – 114.
3. Possan E., Thomaz W.A., Aleandri G.A., Felix E.F., C.P. dos Santos A. CO₂ uptake potential due concrete carbonation: A case study. *Case Studies in Construction Materials*. 2017. 6. P. 147 – 161.
4. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*. 2018. 114. P. 2 – 26.
5. Jang J.G., Kim G.M., Kim H.J., Lee H.K. Review on recent advances in CO₂ utilization and sequestration technologies in cement-based materials. *Construction and Building Materials*. 2016. 127. P. 762 – 773.
6. Hohryakov O.V., Hozin V.G., Harchenko I.YA., Gazdanov D.V. Cements of low water demand - the way of effective use of clinker and mineral fillers in concrete. *Vestnik MGSU*. 2017. 12. 10 (109). P. 1145 – 1152. (rus.)
7. Schneider M, Romer M, Tschudin M, Bolio H. Sustainable cement production-present and future. *Cement and Concrete Research*. 2011. 41 (7). P. 642 – 650.
8. Panesar D.K., Mo L. Properties of binary and ternary reactive MgO mortar blends subjected to CO₂ curing. *Cement and Concrete Composites*. 2013. 38. P. 40 – 49.
9. Maddalena R., Roberts J.J., Hamilton A. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. *Journal of Cleaner Production*. 2018. 186. P. 933 – 942.
10. Poellmann H. Mineralogical Strategies to reduce CO₂ in the fabrication of alternative cements. *Journal Cement and its Applications*. 2016. Vol. 2. Pp. 89-101.
11. Petropavlovskaya V.B., Zavadko M.U. Improvement of efficiency of use of waste dust cleaning of basalt production. *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2020. No. 1 (5), pp. 25–33. (rus).
12. Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B., Zavadko M.Yu. Strengthening the strength of gypsum building materials and products by forced carbonization. *Bezopasnost' stroitel'nogo fonda Rossii. Problemy i resheniya*. 2017. No. 1. Pp. 26–30. (rus).
13. Chernysheva R.A. Processing of phosphogypsum into high-quality binding materials. *Building materials*. 2008. №8. Pp. 4-7. (rus).
14. Bakhtina T.A., Lyubomirskiy N.V., Bakhtin A.S., Nikolaenko V.V. Obtaining construction materials based on the dolomite lime of accelerated forced-carbonization hardening. *Vestnik MGSU*. 2020. V. 15. Issue 1. P. 43-57. (rus).
15. Lyubomirskiy N.V., Bakhtin A.S., Bakhtina T.A., Nikolaenko V.V. Building materials based on limestone dust and finely dispersed limestone. *Building and Reconstruction*. 2020. V.4 (90). Pp. 112-121. (rus).
16. Lyubomirskiy N., Bakhtin A., Fic S., Szafraniec M., Bakhtina T. Intensive Ways of Producing Carbonate Curing Building Materials Based on Lime Secondary Raw Materials. *Materials*. 2020. 13. P. 2304.
17. Van Balen K. Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature. *Cement & Concrete Research*. 2005. 35 (4). P. 647 – 657.

**Bakhtin A.S. *, Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Lyubomirskiy N.V., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Fedorkin S.I., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Bakhtina T.A., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,**

**Bilenko G.R., Postgraduate,
Academy of Construction and Architecture,
V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Russia**

*Corresponding author E-mail: aleserba@mail.ru

THE INFLUENCE OF FORCED CARBONIZATION ON THE PROPERTIES OF GYPSUM-LIME SYSTEMS BASED ON SECONDARY RAW MATERIALS

Abstract: the use of secondary raw materials for the production of building materials is a modern trend in solving environmental problems. In the Republic of Crimea, dumps of secondary raw materials – phosphogypsum and lime dust – have accumulated in large quantities at various enterprises. The analysis of phosphogypsum, which has been in the dumps for more than 5 years, showed that by its quality indicators it can be attributed to the 2nd grade in accordance with GOST 4013-2019, and the specific effective activity of the material (A_{eff}) corresponds to the I class of materials, which makes it suitable for the production of gypsum binders. Prototypes-cylinders were made from a mixture of phosphogypsum with lime dust of 1:1 composition at a pressure of 30 MPa and then subjected to hardening according to three schemes, in order to separate the passage of various types of hardening and study each of them for the physico-mechanical properties of the resulting material. The analysis of experimental data made it possible to establish the effectiveness of simultaneous flow in the system of two types of hardening – carbonate and hydration for lime and phosphogypsum components of the raw mixture, respectively. As a result of the organization of a mixed type of hardening of gypsum-lime binder, samples with a compressive strength of 26.5 MPa and a softening coefficient of 0.63 were obtained within 90 minutes. The calcium carbonate formed in the process, which is the product of the reaction between calcium hydroxide and carbon dioxide, significantly increases the water resistance of the hydration products of gypsum binder. It is established that with an optimal combination of technological factors and hardening conditions, a significant increase in the physical and mechanical characteristics of the carbonized material is possible in a short time.

Keywords: phosphogypsum, lime dust, forced carbonation, properties

Для цитирования: Бахтин А.С., Любомирский Н.В., Федоркин С.И., Бахтина Т.А., Биленко Г.Р. Влияние принудительной карбонизации на свойства гипсоизвестковых систем на основе вторичного сырья // Строительные материалы и изделия. 2021. Том 4. № 6. С. 69 – 81. DOI: 10.34031/2618-7183-2021-4-6-69-81

For citation: Bakhtin A.S., Lyubomirsky N.V., Fedorkin S.I., Bakhtina T.A., Belenko G.R. The influence of forced carbonization on the properties of gypsum-lime systems based on secondary raw materials. Construction Materials and Products. 2021. 4 (6). P. 69 – 81. DOI: 10.34031/2618-7183-2021-4-6-69-81

Поступила в редакцию 28 сентября 2021 г.
Принята в доработанном виде 29 октября 2021 г.
Одобрена для публикации 7 декабря 2021 г.

Received: September 28, 2021.
Revised: October 29, 2021.
Accepted: December 7, 2021.