

БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА ВИРОБИ

УДК 666.972

СУЧАСНІ ПІДХОДИ КОМПЛЕКСНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ФОСФОГІПСУ ТА ЗОЛИ-ВИНОС

В. Р. Сердюк, О. С. Сідлак

В даній статті наведена інформація про сучасні технології переробки фосфогіпсів. Показано, що в умовах наявності відкритих відвалів фосфогіпс являються джерелом забруднення території. Приведені результати активації золи-виносу високочастотним електромагнітним випромінюванням, яке забезпечує зростання дисперсності золи. Розглянуті сучасні наукові концепції комплексної переробки цих відходів.

Ключові слова: переробка фосфогіпсу, активація золи-виносу, високочастотне електромагнітне випромінювання, комплексна технологія використання.

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ КОМПЛЕКСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ФОСФОГИПСА И ЗОЛЫ УНОС

В. Р. Сердюк, А. С. Сидлак

В данной статье приведены информация о современных технологиях переработки фосфогипса. Показано, что в условиях наличия открытых отвалов фосфогипс являются источником загрязнения территорий. Приведены результаты активации золы-выноса высокочастотным электромагнитным излучением, которое обеспечивает рост дисперсности золы. Рассмотрены современные научные концепции совершенствования комплексной переработки этих отходов.

Ключевые слова: переработка фосфогипса, активация золы-выноса, высокочастотное электромагнитное излучение, комплексная технология.

MODERN APPROACHES FOR INTEGRATED WASTE PHOSPHOGYPSUM AND FLY ASH

V. Serdyuk , A. Sidlak

This article contains information about modern technologies of processing phosphogypsum. It is shown that in the presence of open dumps of phosphogypsum are the source of the contaminated areas. The results of the activation of ash-removal of high-frequency electromagnetic radiation, which ensures the growth of ash dispersion. The modern scientific concept of improving the complex processing of these wastes.

Key words: phosphogypsum processing, activation of fly-ash, high-frequency electromagnetic radiation, complex technology.

Вступ

Накопичення промислових відходів призводить до порушення екологічної рівноваги та забруднення довкілля. У зв'язку з цим все більше уваги приділяється розробленню технологій переробки вторинної сировини, яка може бути використана при виготовленні будівельних матеріалів та виробів.

Утилізація фосфогіпсу, зола-шлакових відходів є однією із найбільш вагомих проблем комплексного використання відходів. Актуальність її рішення обумовлена масовим виходом фосфогіпсу на хімічних підприємствах, можливістю скорочення розробок природної сировини, зменшення площ під розміщення відвалів і шкідливої дії цих відходів на навколишнє середовище.

Фосфогіпси є багатотонажними відходами виробництва мінеральних добрив. Їх поточний вихід складає 4-6 тон на 1 тону P_2O_5 . Для прикладу, в колишньому СРСР у відвалах було вже накопичено 275 млн.тон фосфогіпсів, які є фактором негативного впливу на навколишнє

середовище. І лише не значна їх частка переробляється.

Накопичений досвід виробництва і результати багатьох наукових досліджень, проведених в нашій країні, показують, що існують великі можливості отримання водостійких в'язучих і будівельних матеріалів на основі фосфогіпсів.

Мета роботи. Узагальнити існуючі підходи утилізації фосфогіпсу та запропонувати нові підходи його використання.

Результати досліджень

Використання фосфогіпсу і по сьогодні стримується, перш за все, через поширену інформації про високу концентрацію в його складі природних радіонуклідів, а після аварії на Чорнобильській АЕС це ще більше відштовхнуло дослідників і виробників нашої країни від переробки цього продукту. Хоча Європейські країни та США використовують вихідну сировину (фосфорити) з високим вмістом природних радіонуклідів (табл. 1).

Українські підприємства, які десятки років використовували Кольські апатити і виробляли фосфорні добрива в часи існування СРСР, накопичували відходи фосфогіпсів, які щодо радіаційної складової являються екологічно «чистими».

Питома активність природних радіонуклідів фосфогіпсової сировини України в 10-14 разів нижче, ніж в зарубіжних країнах. У відвалах хімічних підприємств за десятки років накопичені величезні обсяги цієї техногенної сировини. В умовах дефіциту енергетичних ресурсів, поступового вичерпання природної сировини, загострення екологічних проблем важливим напрямом у виробництві будівельних матеріалів і виробів, є їх переробка. Масштабне використання фосфогіпсових відходів у виробництві будівельних матеріалів дозволить докорінно поліпшити екологічну обстановку і стан навколишнього середовища в регіонах, що забруднюються ними.

Таблиця 1 – Розподілення природних радіонуклідів в будівельних матеріалах різних країн [1-2]

Матеріал	Країна	Питома активність, $C_{\text{эф}}$, бк/кг			
		Радій-226	Торій-232	Калій-40	Бк/кг
Україна	Україна	38	8	196	65
Фосфогіпс	ФРН	600	5	110	616
	Великобританія	800	20	70	832
	США	1500	7	-	1509
	Польща	580	-	-	580-740
Фосфорит	Йорданія	707	48,6	39,8	774
Фосфогіпс	Україна	32,9	13,6	51	56,9
Зола	Україна	70	115	740	284

Фосфогіпс у висушеному вигляді - дрібнодисперсний вологий порошок. Після підсушування стає сипучим, володіє схильністю до утворення грудок. В умовах тривалого зберігання він злежується. Це створює великі труднощі при відвантаженні відвального фосфогіпсу та його дозуванні в процесі переробки. Фосфогіпс проявляє тіксотропні властивості, тобто здатний розріджувати при механічних впливах (вібрації, перемішуванні, струшуванні). Вміст радіоактивних елементів і важких металів залежить від їх концентрації у вихідні фосфатні сировині.

Середній вміст фторидів, які є шкідливими, в залежності від вихідної сировини становить 0,05-0,4%, вологість від 30 до 40%. Вологий фосфогіпс, особливо свіжоутворений, є «кислим», проявляє велику корозійну активність. В своєму складі містить більше 90% кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Домішки, які містяться в фосфогіпсі - це в основному продукти недорозкладання фосфорної сировини, залишки фосфорної кислоти і фториди, причому сумарний вміст фтору і P_2O_5 не більше 1,5-2% [3-4].

При виробництві екстракційної фосфорної кислоти (ЕФК) дигідратним способом утворюється один із найбільш багатотоннажних відходів хімічної промисловості — сульфат кальцію у формі дигідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гіпс), в якому міститься не розкладений фосфорит або апатит та залишки фосфорної кислоти, що й дало йому назву - фосфогіпс. Основним є хімічне рівняння:



Залежно від якості сировини, яку використовують, та прийнятої технології на 1 т кислоти (у перерахунку на 100 % - ну H_3PO_4) утворюється від 4,5 до 8,4 т вологого фосфогіпсу (або 3,6—6,2 т у перерахунку на суху речовину). При переробці 1 т апатитового концентрату в ЕФК утворюється 1,6 т фосфогіпсу, а на 1 т P_2O_5 утворюється 4-5 т фосфогіпсу [5].

Під час зберігання фосфогіпсу на відкритому повітрі протягом багатьох років частина кислих залишків проникає в ґрунт, вимивається дощовими водами. Як видно з наведених даних, стає зрозумілим, що проблема його використання є досить актуальною й важливою.

В міру розвитку промисловості фосфоровмісних добрив, питання використання фосфогіпсу стає все більш актуальним з наступних причин:

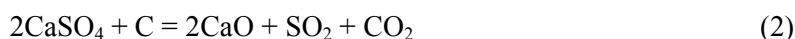
- ✓ тривалий час проблемі утилізації фосфогіпсу не приділялося належної уваги, що призвело до утворення величезних запасів влежаного фосфогіпсу;
- ✓ транспортування фосфогіпсу у відвали і його зберігання в них пов'язано з великим капіталовкладенням і експлуатаційними витратами;
- ✓ для створення відвалів фосфогіпсу доводиться відчужувати великі площі сільськогосподарських земель;
- ✓ зберігання фосфогіпсу у відвалах завдає шкоди навколишньому середовищу в результаті вимивання шкідливих речовин атмосферними опадами і за рахунок пилу, який розноситься вітром.

До основних напрямів утилізації фосфогіпсу можна віднести наступні групи способів його утилізації:

- безпосереднє використання фосфогіпсу, низько марочного гіпсу;
- безвідходна термохімічна утилізація фосфогіпсу з отриманням сірчаної кислоти і цементу (вапна);
- використання фосфогіпсу для виробництва будівельних матеріалів і виробів;
- конверсійний спосіб утилізації фосфогіпсу на сульфат амонію і фосфокрейд;
- використання в якості пігменту, наповнювача паперу і гуми.

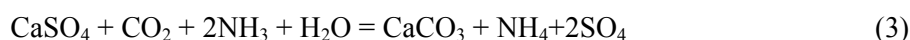
Теоретично безвідходна утилізація фосфогіпсу досягається шляхом реалізації повного термічного розкладання сульфату кальцію до CaO і SO_2 , переробляють на сірчану кислоту, а окис, кальцію випускають у вигляді негашеного вапна або у складі клінкеру портландцементу. Відомо, що технологія реалізується при температурах до 1450 °C [6].

Перспективним напрямком переробки фосфогіпсу є витяг сірки та оксиду кальцію шляхом високотемпературного відновлення:



але при цьому заважають P і F, які необхідно попередньо видаляти.

Враховуючи величезні запаси фосфогіпсу, можна створити на його базі виробництво цементного клінкеру. Для цього у відповідних умовах і апаратах (1600°C, обертові печі) обпалюють фосфогіпс з оксидами кремнію, магнію, заліза і алюмінію. У результаті одержують клінкер і сірчистий газ. Із задалегідь очищеного фосфогіпсу можна так само отримувати дефіцитний сульфат амонію (цінне добриво):



а отриману суміш карбонату і сульфату можна використовувати як добриво і окиснювач ґрунтів.

Відомі методи прямого використання фосфогіпсу в різних галузях народного господарства без додаткових технологій його підготовки. Зокрема, фосфогіпс може бути ефективним для меліорації солончаків і заболочених ґрунтів, при будівництві та нарощуванні дамб.

Найбільш широко фосфогіпс вивчався, як сировина для отримання гіпсового в'язучого, у роки активних досліджень на прикладі утилізації фосфогіпсу була показана перспективність використання фосфогіпсу в якості регулятора термінів тужавіння цементного тіста. Однак через те, що фосфогіпс без спеціальної підготовки (висушування, брикетування) неможливо подати, як добавку до млина помелу суміші клінкеру і активної мінеральної добавки (шлаку, золи-винос) такий спосіб утилізації знайшов використання лише в тих країнах, які не мають належних

покладів природного гіпсового каменю, наприклад в Японії, де весь фосфогіпс використовується в цементній промисловості.

Для нейтралізації кислотної складової вміст вапна підбирається з розрахунку витрат на нейтралізацію фосфогіпсу і її надлишку для підтримки високолуужних середовищ. Вступаючи у взаємодію з H_3PO_4 , з CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, H_2SiF_6 і HF , вона утворює з ними стабільні з'єднання $\text{Ca}_3(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{HPO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSiF_6 , і CaF_2 . Такий спосіб нейтралізації кислот і шкідливих домішок являється найбільш економічним в порівнянні з відмиванням фосфогіпсу та іншими методами. Послідує випалювання при $140\text{--}170^\circ\text{C}$ забезпечує отримання низько марочного будівельного гіпсу.

Раніше проведені дослідження у ВНТУ [7-9] показали, що при нейтралізації кислот фосфогіпсу доцільно на першому етапі проводити завчасне витримання фосфогіпсу з золою-виносом, що забезпечить руйнацію скловидної поверхні частинок золи і придасть їй більшу реакційну здатність. На другому етапі має бути використана добавка цементу, вапна, опоковидного мергелю. Таким чином, при двухстадійній технології реалізується можливість супутньої активації золи-виносом, а саме вивільнення оксидів Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 . Зола-винос це порошок сірого кольору, з дисперсністю цементу або значно вище. Мінеральний склад золи складається з 70% склофази і 15% аморфізованих глинистих речовин, кварцу, карбонату Ca , Mg , гематиту, муліту.

Бетон на основі фосфогіпсової композиції при наявності зольної складової характеризується більш високою водостійкістю і лужним середовищем, що не обмежує застосування арматури в таких виробках. При належному захисті від впливу ґрунтових і атмосферних вод можлива тривала експлуатація будівель з фосфогіпсобетону. Такий метод нейтралізації кислотної складової фосфогіпсів не вимагає додаткових технологічних переділів і екологічно ефективний. Наявність у складі золи силікатів і алюмінатів кальцію, вільних оксидів кремнезему і глинозему з високим ступенем дефектності кристалічної решітки, обумовлюють активність золи, тобто здатність при затворенні водою взаємодіяти з гідроксидом кальцію з утворенням гідросилікатів, гідроалюмінатів і гідросилікатоалюмінатів кальцію різного складу. Особливо різко зростає активність золи при тепловологій обробці.

В роботі [10] показано, що після обробки золи високочастотним електромагнітним опроміненням (ВЕМВ) зростає її дисперсність, знижується насипна щільність, в порівнянні з неактивованою золою. Таке явище очевидно пов'язано в тому числі з видаленням залишків незгорілого вугілля у вигляді коксу, які присутні в паливних золах і вміст якого може доходити до 7%, а також деструктивним впливом електро-фізичного нагріву самої золи.

Ефект мікрохвильового нагріву заснований на поглинанні електромагнітної енергії в діелектриках. Електромагнітні поля проникають на значну глибину, яка залежить від властивостей матеріалів. Взаємодіючи з речовиною на атомному і молекулярному рівні, ці поля впливають на рух електронів, що призводить до перетворення ВЕМВ в тепло. Це зручне джерело тепла, має ряд безперечних переваг перед іншими джерелами. Воно не вносить забруднень при нагріванні, при його використанні відсутні будь-які продукти згоряння. Крім того, легкість, з якою енергія перетворюється в тепло, дозволяє отримати дуже високі швидкості нагріву, при цьому матеріал нагрівається з середини, тому не виникає руйнівних термомеханічних напруг. Крім теплового ефекту має місце «нетермічний» вплив на речовину, що нагрівається, наприклад прискорення реакції де полімеризації при переробці полімерних відходів, зміцнення поліетиленової плівки при її опроміненні, інтенсифікація різноманітних хімічних процесів.

Аналітичні дослідження свідчать, що ВЕМВ може використовуватись для прогріву бетону, випалювання вапна, розморожування ґрунту, сушки деревини, зерна, лікарських рослин, продуктів харчування тощо.

Нами встановлено, що опромінені частинки золи - виносу характеризуються меншими розмірами, отже, для них характерні вищі значення надлишкової вільної енергії і вони схильні до процесів когерентного зрощення та агрегації первинних кристалів, що і забезпечує приріст міцності цементних композицій з добавкою активованої золи-виносу [10]. Зазначимо, що для отримання високоактивного швидкотверднучого цементу необхідне збільшення тонкості помелу з звичайних $2000 - 3000 \text{ см}^2/\text{г}$ до $3500 - 4500 \text{ см}^2/\text{г}$, а в традиційних шарових млинах відбувається ефект «замелювання». Цілком очевидно, що дослідження в цьому напрямку представляють науковий і практичний інтерес в частині активації і самого мінерального в'язучого.

В таблиці 2 приведені склади цементно-піщаної суміші з добавкою активованої і неактивованої золи-винос.

Таблиця 2 – Вплив високочастотного ЕМВ опромінення золи-винос на міцність цементно-золяно-піщаних розчинів через 14 діб

Серія зразків, №	1	2	3	4	5	6
Вміст золи-винос в суміші, %	100	95	90	80	60	40
Вміст цементу в суміші, %	0	5	10	20	40	60
Міцність з неактивованою золюю, МПа	0,33	0,46	0,56	0,86	2,22	4,1
Міцність з активованою золюю, МПа	0,49	0,68	0,85	1,82	4,48	5,42
Приріст міцності, %	48	47	51	111	101	32

Частинки золи отримують більш високі значення надлишкової вільної енергії і вони схильні до процесів когерентного зрощення та агрегації первинних кристалітів, що і забезпечує приріст міцності за рахунок фактору опромінення золи-винос. Таким чином активована зола набуває додаткову гідравлічну активність, вона може успішно бути використана в поєднанні з іншими мінеральним в'язучим, техногенними продуктами для виробництва низькомарочних в'язучих.

Порівняльні випробування золото-цементної суміші проводилися, з додавкою активованої і активованою золюю-винос при постійному В/Т відношенні рівному 0,66 відповідно по аналогії випробувань цементних зразків образно згідно ДСТУ Б В.2.7-187: 2009 [11].

Як видно з рис. 1 найбільший приріст міцності від 101 до 111% спостерігається в зразках № 5 і 4, тобто, при співвідношенні в суміші зола-цемент 80 до 20 і 60 до 40% відповідно.

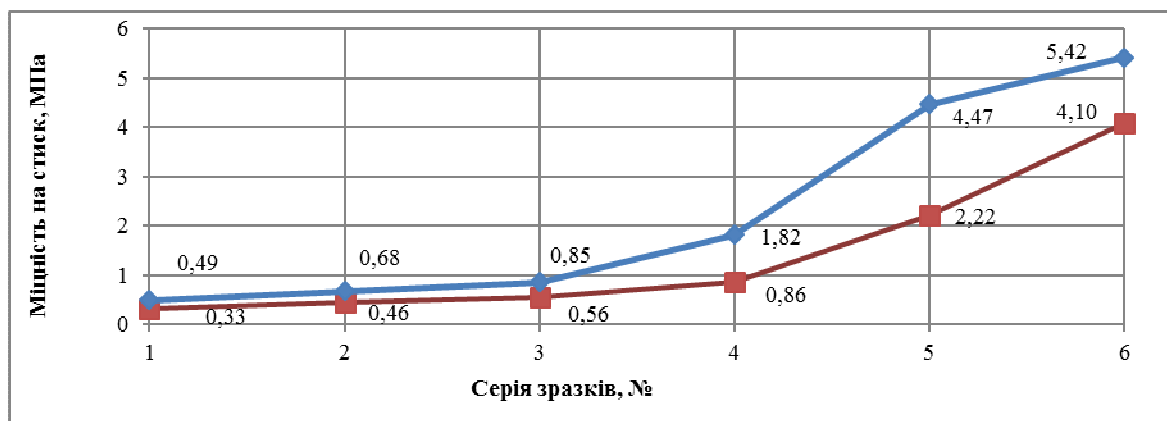


Рисунок 1 – Вплив активованої золи-винос на міцність цементно-піщаної суміші

Активована золя-винос набуває значно раніше «структурну» міцність порівняно із неактивованою золюю. Факт підвищення дисперсності золи-виносення під дією ВЕМВ підтверджують результати, отримані іншими авторами при опроміненні вугілля, глини, гірських порід.

Висновки

- Активація ВЕМВ золи-винос приводить до зростання її дисперсності, отже, частинки золи мають вищі значеннями надлишкової вільної енергії і вони більш схильні до процесів когерентного зрощення та агрегації первинних кристалітів, що і забезпечує приріст міцності за рахунок активованої золи-виносення.
- Оскільки активована золя - винос набуває додаткову гідравлічну активність, вона може успішно бути використана в поєднанні з іншими техногенними продуктами, цементом, вапном для виробництва низько марочних в'язучих.
- Внутрішній розігрів матеріалу за рахунок ВЕМВ при одночасному прояві ефекту «нетермічного» впливу, можуть знайти застосування для утилізації й переробки фосфогіпсів, які займають великі території і є джерелом екологічного забруднення навколишнього середовища. Для нейтралізації кислотної складової вміст вапна підбирається з розрахунку

- витрат на нейтралізацію фосфогіпсів і підтримки високо лужного середовища.
- Результати досліджень, показали, що водорозчинні фосфати і фториди переходять в нерозчинні і не летучі новоутворення при термообробці. Такий метод нейтралізації не вимагає додаткових технологічних переділів і є екологічно ефективним.

Список використаної літератури

1. Соломатов В. И. Оксидно-кислотные вяжущие и композиты на их основе / Соломатов В. И., Дудынов С. В., Федорцов А. П. // Изв. вузов. Строительство. – 1995. – №4. – С.41– 43.
2. Мещеряков Ю. Г. Гипсовые попутные промышленные отходы и их применение в производстве строительных материалов / Ю. Г. Мещеряков. -Л.: Стройиздат, 1982.-144 с.
3. Иваницкий В. В. Фосфогипс и его использование / Иваницкий В. В., Классен П. В., Новиков А. А., и др. - М.: Химия, 1990. – 222 с.
4. Камисов А. М. Утилизация фосфогипса с получением материала для производства в'язучих / А. М. Камисов, О. Е. Леонова, Ю. А. Кононов. – Международная конференция «Сотрудничество для решения проблемы отходов», 2008. -С.1-5.
5. Утилизация фосфогипса// Обзорная информация. Серия фосфорная промышленность. - М.: НИИТЭХИМ. 1986. 78с.
6. Филин В. П. Использование в цементном производстве фосфогипса, полученного из фосфоритного сырья / Филин В.П., Нестерчук И.Т., Шевченко А.А. – Экология и промышленность. – №4 (5). – 2005. – С.54-56.
7. Сердюк В. Р., Амер Ноаман Теоретичні передумови підвищення водостійкості фосфогіпсових в'язучих / Сердюк В. Р., Амер Ноаман. – Вісник ВПІ. – 1998. – №3 – С. 20-23.
8. Сердюк В. Р. Математичне моделювання і організація складу мало клінкерних в'язучих / В. Р. Сердюк, П. С. Боднар. – Вісник ВПІ. – 2000. – №4. – С.20-23.
9. Сердюк В. Р. Приоритетні напрямки утилізації фосфогіпсових відходів / Сердюк В. Р., Борецький О. В., Амер Ноаман. – Вісник ВПІ. – 1998. – №2. – С.37-41.
10. Теоретические предпосылки внедрения СВЧ излучений при активации золы-уноса для бетонных смесей / Сердюк В. Р., Сидлак А. С. // Научно-технический сборник «Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка» - Київ. НДІБМВ, 2015. - Вип.56. -С.104-109.
11. ДСТУ Б В.2.7-187:2009 Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск.

Сердюк Василь Романович – д.т.н., професор, завідувач кафедри інженерних систем в будівництві Вінницького національного технічного університету.

Сідлак Олександр Сергійович – магістр Вінницького національного технічного університету.

Сердюк Василь Романович – д.т.н., професор, заведуючий кафедрою інженерних систем в будівництві Вінницького національного технічного університету.

Сідлак Олександр Сергеевич – магістр Вінницького національного технічного університету.

Serdiuk Vasyl – Dr. Sc., Professor, Head of Systems Engineering in construction Vinnitsa national technical university.

Sidlak Aleksandr – master Vinnitsa national technical university.