

ВИКОРИСТАННЯ РОЗДІЛЬСЬКОГО ФОСФОГІПСУ У ВИРОБНИЦТВІ СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ

© Новосад П.В., Королько С.В., Солтисік Р.А., 2013

Наведено результати дослідження нових напрямків розвитку і можливості використання сухих будівельних сумішей на основі фосфогіпсу Роздільського ГХП "Сірка".

Ключові слова: фосфогіпс, модифікація, СБС.

This article presents the results of research into new directions of development and possibility of dry mixes usage from phosphogypsum Rozdil MCI "Sulfur".

Key words: phosphogypsum, modification, DBM.

Постановка проблеми

В умовах дефіциту енергетичних ресурсів, поступового вичерпання природної сировини, загострення екологічних проблем важливим напрямом у виробництві сухих будівельних сумішей (СБС) є розроблення в'язучих з відходів різних виробництв, зокрема з фосфогіпсу, що одночасно дає змогу раціонально вирішувати питання охорони навколишнього середовища. Накопичення промислових відходів призводить до порушення екологічної рівноваги та забруднення довкілля. У зв'язку з цим все більше уваги приділяється розробленню технологій використання вторинної сировини, яка може бути використана при виготовленні СБС.

В Україні запаси фосфогіпсу сягають 80 млн. тонн. Тому одержання гіпсового в'язучого з відходів виробництва, зокрема мінеральних добрив і фосфогіпсу має велике значення як з погляду розширення сировинної бази при виготовленні СБС, так і з екологічних міркувань. Тенденція виготовлення ефективних сухих будівельних сумішей з відходів виробництв буде посилюватися. Так, до 2002 р. для виробництва гіпсових в'язучих в Україні використано всього 5,8 % ФГ, у Західній Європі – 24,3 %. Найбільша кількість фосфогіпсу у виробництві гіпсових в'язучих для СБС використовується в Німеччині і Японії (85,4 %). Часто такі гіпсові в'язучі з відходів різних виробництв використовують при виробництві СБС, останні завозяться з-за кордону, наприклад, Satengips (Турція).

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Одним з найпоширеніших багатотоннажних гіпсовмісних відходів є фосфогіпс – побічний продукт отримання фосфорної кислоти. Разом з тим, відомі технології одержання гіпсових в'язучих із фосфогіпсу характеризуються порівняно високою енергоємністю, складністю технологічних ліній і вимагають значної кількості води для його очищення і нейтралізації. Крім того, підвищена водопотреба в'язучих із фосфогіпсу і низькі фізико-механічні та експлуатаційні характеристики обмежують їх широке застосування в СБС [1–6]. Слід зазначити, що на проблему утилізації фосфогіпсу сьогодні звертають значну увагу. Водночас фосфогіпс у своєму складі містить від 92 до 98 % двогідрату сульфату кальцію, який придатний для одержання гіпсового в'язучого та будівельних матеріалів на його основі, зокрема сухих будівельних сумішей.

Гіпсові сухі будівельні суміші мають широкий асортимент та сферу застосування. На основі гіпсового в'язучого, одержаного з фосфогіпсу, виготовляють сучасні модифіковані штукатурні та шпатлювальні стартові та фінішні маси, клейові суміші для приклеювання гіпсокартонних плит та зароблення швів між ними. Гіпсовий клей також використовується для склеювання гіпсових пазогребневих плит. В останні роки закордонні і деякі вітчизняні фірми стали випускати сухі

гіпсові будівельні суміші для влаштування підлог (наливні підлоги). Однак, низька водостійкість гіпсового в'язучого в таких виробках вимагає введення до СБС водостійких наповнювачів та гідрофобізаторів.

Поширення сухих будівельних сумішей (СБС) дало змогу підвищити якість виконання будівельно-монтажних робіт, знизити їх трудомісткість та покращити умови праці. Однак СБС, як правило, мають підвищену собівартість порівняно з розчинами, виготовленими безпосередньо на будівельному майданчику, що примушує шукати нові шляхи їх здешевлення. Сьогодні до складу більшості СБС вводять карбонатні породи. Водночас існують техногенні продукти, які можна використовувати як заповнювачі та наповнювачі СБС і не потребують суттєвої попередньої підготовки. Одним з шляхів здешевлення СБС є використання тонкодисперсних техногенних продуктів – а саме фосфогіпсу як заповнювача [5]. Окрім того, фосфогіпс дає змогу цілеспрямовано впливати на експлуатаційні властивості розчинів, зменшувати витрату в'язучого та хімічних добавок за рахунок власної високої хімічної активності. Однак зважаючи на невисокі показники якості фосфогіпсового в'язучого та технологічні труднощі при його виробництві, доцільно розглядати застосування нейтралізованого фосфогіпсу як наповнювача СБС на гіпсовому в'язучому.

Основною відмінністю властивостей гіпсового в'язучого з фосфогіпсу порівняно з в'язучим на основі природного гіпсового каменю є висока пористість в'язучого, присутність активного ангідриду III та надмірна електростатична взаємодія між частинками в'язучого, що приводить до агрегування дрібнодисперсних частинок при замішуванні з водою. СБС на основі в'язучого з фосфогіпсу мають втричі вищу електростатичну взаємодію порівняно з СБС на основі в'язучого з природного гіпсового каменю. Розчинна суміш, одержана при затворенні водою СБС на основі фосфогіпсового в'язучого, є неоднорідною, утворюються згустки розміром 0,05 – 2,00 мм, що є наслідком електростатичної взаємодії компонентів СБС.

Висока дисперсність гіпсового в'язучого з фосфогіпсу робить його придатним для виготовлення сухих гіпсових сумішей для фінішного шпатлювання. Однак встановлено, що із збільшенням дисперсності фосфогіпсового в'язучого в складі СБС збільшується кількість згустків у розчинній суміші.

Для усунення цього негативного явища та стабілізації властивостей СБС рекомендовано його вилежування протягом 2–5 днів. Внаслідок вилежування електростатична взаємодія між частинками СБС знижується. При цьому властивості СБС покращуються (знижується водопотреба, зростає міцність). Процес утворення згустків частково можна знизити завдяки введенню в суху суміш меленого вапняку, піску, мармурового борошна тощо. А також використання модифікаторів дає змогу уникнути утворенню грудок в'язучого та отримати ефективні СБС.

Гіпсове в'язуче з ФГ сьогодні успішно використовують фірми під торговими марками: «Атлант», «Ферозіт», «Альба» та ін. Чільне місце у виготовленні СБС на основі гіпсового в'язучого з ФГ посіла торгова марка «Ремікс» ВО Роздільського ГХП «Сірка», виробники якої випускають такі види СБС: штукатурка стартова, штукатурка машинного нанесення, шпатлівка стартова, шпатлівка фінішна та ін.

Мета та задачі досліджень

Мета роботи полягала у розробленні гіпсових в'язучих із фосфогіпсу та вивченні властивостей сухих будівельних сумішей на їх основі.

Експериментальні дослідження

Як сировинні матеріали використано фосфогіпс Роздільського гірничо-хімічного підприємства "Сірка", який отриманий обробкою апатиту сірчаною кислотою дигідратним способом (табл. 1). У результаті тривалого періоду (понад 20 років) відкритого зберігання фосфогіпсу у відвалах (понад 3 млн. тонн) у процесі природного відмивання у верхніх шарах глибиною до 5 м кількість розчинних сполук фосфору, фтору та ін. у складі фосфогіпсу значно

зменшилася [5]. У зв'язку з цим використання цієї сировини для гіпсової промисловості становить значний науковий і практичний інтерес.

Таблиця 1

Характеристика фосфогіпсу Роздільського ГХП „Сірка”

Позначення	Істинна густина, кг/м ³	Насипна густина, кг/м ³	Насипна густина в ущільненому стані, кг/м ³	Питома поверхня, м ² /кг	Залишок на ситі, мас.%	
					№ 02	№ 008
ФГ	2830	615	768	354	0	8,3

За зовнішнім виглядом фосфогіпс являє собою вологий дрібнодисперсний білий кристалічний порошок. Розмір частинок фосфогіпсу не перевищує 0,2 мм. Результати аналізу фосфогіпсу відповідно до вимог ДСТУ Б В.2.7-1-93 "Фосфогіпс рядовий" подано в табл. 2.

Таблиця 2

Анализ фосфогіпсу у відповідності з нормативними вимогами

Позначення	Вміст компонентів, мас.%						Радіоактивність, А _{сум.} ПРН, Бк/кг
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Фосфати		Фториди (F)		Вологість, %	
		P ₂ O ₅	водорозчинні P ₂ O ₅	Сумарні	водорозчинні		
Вимоги ДСТУ Б В.2.7-1-93	90,0	1,5	1,2	0,40	0,30	75	370
ФГ	93,5	1,12	1,10	0,16	0,10	58	54,5

Для модифікування гіпсових в'язучих та сухих будівельних сумішей використано комплекс функціональних додатків, зокрема пластифікаторів різного механізму дії: гідрофільний механізм (лігносульфонат – ЛСТМ); електростатичний механізм (сульфомеламін, або сульфонафталінформальдегідний – С-3) і стеричний механізм (полікарбоксилати – FK, MF). Як водоутримувальний додаток використано метилцелюлозу серії «Metocel» та редиспергований порошок (РПП) серії «Walocell», які рекомендовані до гіпсових СБС. Як сповільнювач тужавіння використано лимонну кислоту.

Для зниження кислотності фосфогіпсу його нейтралізували негашеним вапном. На основі експериментальних даних встановлено, що введення 1,5–2,0 мас.% вапна в фосфогіпс достатньо, щоби перевести звичайний фосфогіпс в кондиційний. При цьому рН підвищується з 3,2–5,5 до 7,5–9,5. Результати досліджень свідчать, що оптимальна температура отримання в'язучого залежно від швидкості нагрівання становить 180 °С (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив температури випалу на фізико-механічні властивості низьковипалених гіпсових в'язучих з фосфогіпсу

№ з/п	Температура випалу, °С	В/Г*, мас.%	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності при стиску, МПа
			початок	кінець	
1	170	95	12	22	через 2 год. 3,2
2	180	97	10	16	4,2
3	190	100	9	12	3,6

* – нормальна водопотреба гіпсового тіста за ДСТУ Б В.2.7-4-93

Разом з тим, властивості в'яжучого із фосфогіпсу істотно відрізняються від властивостей в'яжучого на основі природного гіпсового каменю. Гіпсове в'яжуче з фосфогіпсу порівняно з в'яжучими на основі природного гіпсового каменю характеризується сповільненим тужавінням і має підвищену водопотребу. Міцність каменю із фосфогіпсу становить 3–4 МПа. Характерною особливістю фосфогіпсового в'яжучого типу β-півгідрату є здатність до покращення його якості в певних умовах, що забезпечує регідратацію активних частинок гіпсового в'яжучого, зокрема ангідриту III. Це дає змогу отримати матеріал, що відповідає вимогам ДСТУ Б.В.2.7-4-93.

Для зниження водопотреби гіпсового в'яжучого із фосфогіпсу досліджено вплив поверхнево-активних речовин різної природи на реологічні та фізико-механічні властивості гіпсового тіста і каменю на його основі (табл. 4).

Таблиця 4

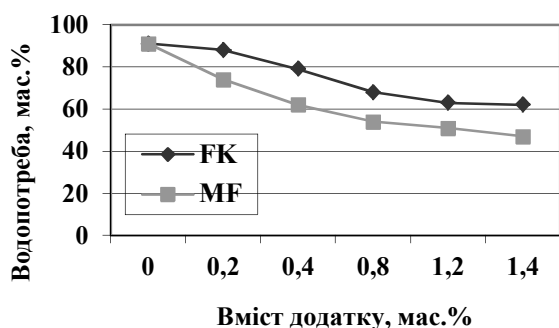
Вплив додатків-модифікаторів на терміни тужавіння та міцність каменю на основі фосфогіпсу

№ з/п	Вміст та вид додатків	В/Г* мас.%	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності при стиску, МПа	
			початок	кінець	через 2 години	висушених до постійної маси
1	без додатків	95	15	23	4,1	5,7
2	0,5 мас.% ЛСТМ	84	12	24	4,8	6,2
3	1,0 мас.% С-3	69	10	15	5,9	9,6
4	0,5 мас.% FK	66	8	14	7,2	13,8
5	0,5 мас.% MF	52	8	12	9,6	21,6

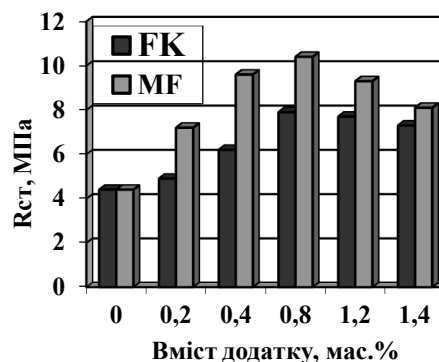
* – нормальна водопотреба гіпсового тіста за ДСТУ Б.В.2.7-4-93

Порівняльними дослідженнями встановлено, що найбільшим пластифікуючим і водоредукуючим ефектами характеризуються суперпластифікатори на основі полікарбоксилатів, що забезпечують істотний приріст міцності. Так, міцність гіпсового каменю з додатками FK і MF зростає порівняно з немодифікованим у віці 2 год до 5,8 і 9,0 МПа відповідно, а в зразках, висушених до постійної маси – до 9,9 і 18,6 МПа.

Дослідження впливу кількості суперпластифікаторів FK і MF на властивості гіпсового в'яжучого свідчать (рис. 1), що водопотреба в'яжучого з добавками FK і MF знижується від 95 до 64 і 45 мас.%. відповідно. Оптимальний вміст FK і MF у в'яжучому, що забезпечує максимальну міцність гіпсового каменю, становить 0,4–0,8 мас.%.



а



б

Рис. 1. Вплив добавок FK і MF на водопотребу (а) і міцність (б) гіпсового в'яжучого із фосфогіпсу

В'яжучі на основі фосфогіпсу без модифікаторів характеризуються водопотребою за циліндром Суттарда 85–90 мас.%, при цьому через 2 години R_{ct} становить 4,1–4,4 МПа, а R_{zg} – 1,5–2,0 МПа; після висушування до постійної маси R_{ct} зростає до 5,0–6,0 МПа. Для модифікованого в'яжучого на основі фосфогіпсу через 2 години R_{ct} становить 7–9 МПа, R_{zg} – 3,5–4,2 МПа; для зразків, висушених до постійної маси, R_{ct} збільшується до 10–18 МПа. Це свідчить, що за рахунок модифікування додатками нового покоління створюється можливість отримання з відвального фосфогіпсу ГХП "Сірка" фосфогіпсового в'яжучого марок Г-7–Г-10.

Сухі будівельні суміші на основі в'яжучого з фосфогіпсу та фосфогіпсу дигідрату являють собою складні багатокомпонентні тверднучі системи, в яких особливий інтерес становить вивчення добавок-модифікаторів, які дають змогу покращити властивості сухих сумішей. Використання імпортованих добавок сприяє підвищенню вартості сухих гіпсових сумішей. Окрім цього, застосування відходів виробництва, зокрема фосфогіпсу, як у якості в'яжучого, так і тонкодисперсного наповнювача, вимагає контролю якості вхідної сировини та готової продукції.

При поєднанні мінеральних і органічних компонентів в СБС відбувається зміна властивостей розчинової суміші, технологічних і технічних показників матеріалів на основі СБС.

Домішки фосфогіпсу (солі фторидної та кремнефторидної кислот) нейтралізуються вільним СаО. В результаті утворюються гідросилікати кальцію $CaO \cdot SiO_2 \cdot n H_2O$ а також CaF_2 .

Висновок

Використання модифікаторів нового покоління полікарбоксилатного типу дає змогу регулювати властивості СБС, отриманих на основі гіпсових в'яжучих з фосфогіпсу, забезпечити високі показники якості, розширити асортимент продукції і покращити екологічну ситуацію в регіоні.

1. Гавриш О.М. Системи сухого будівництва КНАУФ: від сухої штукатурки – до функціональних гіпсових плит // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. – 2010. – Вип. № 37. – С. 38–43. 2. Фішер Х.-Б., Новак С., Острадецький І. / Низкообожженные полугидрат сульфату кальцію і їх вологопоглинання / Цемент і його застосування. – (2005) 5. – С. 39 – 42. 3. Стоніс С.Н., Кукляускас А.І., Бачаускене М.М. Особливості отримання будівельного гіпсу із фосфогіпсу // Будівельні матеріали. 1980. № 2. – С. 18. 4. Червяков Ю.М., П'ятигорська Н.І., Супрун Л.А. Відвальний фосфогіпс як сировина при виготовленні будівельних матеріалів / Матеріали науково-практичного семінару "Гіпс, техногенний гіпс, виробництво на основі гіпсу і їх використання в житловому будівництві". – К., 2004. – С. 52–59. 5. Дворкін Л.Й. Сухі Будівельні суміші з використанням фосфогіпсу / Л.Й. Дворкін, А.В. Мироненко, Т.О. Поліщук-Герасимчук // Вісник Нац. ун-ту водного господарства та природокористування. Збірник наукових праць. – Рівне, 2008. – № 2 (42). Ч. 1. – С. 230–235. 6. Sanytsky M., Fischer H.-B. Korolko S. Modified composite gypsum binders based on phosphogypsum // Internationale Baustofftagung IBAUSIL 16. – Band 1. – Weimar (Germany), – 2006. – P. 875–882.