

УДК 666.914

**В.И. ВИННИЧЕНКО**, д.т.н., профессор

Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры

**И.П. КРАЙНОВ**, д.т.н., профессор, заместитель генерального директора

ГП «Национальный центр обращения с опасными отходами» Министерства охраны

окружающей природной среды Украины, г. Киев

**Т.Г. ИВАЩЕНКО**, председатель правления, **В.Н. ФИЛИН**, к.т.н., старший научный сотрудник

ООО «Экология – Днепр 2004», г. Днепропетровск

**Д.В. ЛИСИН**, аспирант, **Ю.Н. ЖЕГУСЬ**, аспирант

Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры, г. Харьков

## ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА В ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ

Использование фосфогипса для производства строительных материалов дает возможность одновременного решения актуальных задач утилизации отходов и техногенной безопасности Украины. Рассматриваются наиболее распространенные технологические комплексы переработки фосфогипса в вяжущие и способы нейтрализации вредных примесей. Проанализированы способы нейтрализации вредных примесей в фосфогипсе.

**фосфогипс, переработка фосфогипса в вяжущее, добавка воды, водорастворимые примеси, отмывка водорастворимых кислотных примесей в фосфогипсе**

The unit was introduced at CJJSC "Severodonetsk AZOT"

Уровень экологической безопасности Украины в небольшой степени зависит от объемов образования и использования отходов. Значительную часть отходов составляют залежи фосфогипса, который при длительном хранении в отвалах наносит значительный вред окружающей среде: загрязняет воздух, воду и грунт. Исходя из таких соображений, целесообразность переработки фосфогипса в гипсовые вяжущие диктуется, в первую очередь, экологическими соображениями. Проводимые во всем мире исследования показали перспективность утилизации фосфогипса путем превращения его в вяжущие.

### ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА В ВЯЖУЩИЕ

Германская фирма «Джиулини» [1] разработала технологию  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция (рис.1). Нейтрализация примесей осуществляется при добавлении воды в количестве 2–5 т на 1 т фосфогипса. В барабанном фильтре воду частично отделяют, а отмывый от примесей фосфогипс вновь разбавляют водой и полученный шлам направляется на тепловую обработку в автоклав. В автоклаве двуводный сульфат кальция превращается в  $\alpha$ -полугидрат сульфата кальция. Из автоклава шлам полугидрата поступает на вакуум-фильтр для механического отделения влаги. Далее материал с влажно-

Association".

© В.И. Винниченко, И.П. Крайнов, Т.Г. Иващенко, В.Н. Филин, Д.В. Лисин, Ю.Н. Жегусь

стью 12–15 % транспортируется на сушку. После сушки вяжущее размалывается в шаровой мельнице. Фирмой «Джиулини» предложен способ очистки фосфогипса от растворимых и нерастворимых примесей введением в шлам спиртов, углеводов и их смеси. По данным [1], такая технология эксплуатируется на двух заводах производительностью 120 т/сутки и 200 т/сутки в Германии и на заводе фирмы «Воолбоард Меньюфккурс» в Ирландии (с 1975 г.). Технология «Джиулини» пущена в эксплуатацию и в г. Воскресенске (Московская обл., Россия). В настоящее время завод не работает, поскольку энергетические затраты на производство единицы конечной продукции более чем в два раза превышают аналогичные показатели вяжущего, полученного из природного гипсового камня.

Фирма «Кнауф» (Германия) предлагает три различные схемы [1] производства гипсовых вяжущих из фосфогипса. Способ «Кнауф SI» предусматривает очистку фосфогипса флотацией и отмывкой примесей, первичное удаление воды механическим отжимом в вакуум-фильтрах, вторичное удаление воды при сушке в сушилках вихревого типа или с косвенным теплообменом (рис. 2).

Процесс дегидратации осуществляется в гипсоварочных котлах с получением  $\beta$ -полугидрата сульфата кальция. По способу «Кнауф SII» из фосфогипса производится штукатурный гипс. Для нейтрализации при-

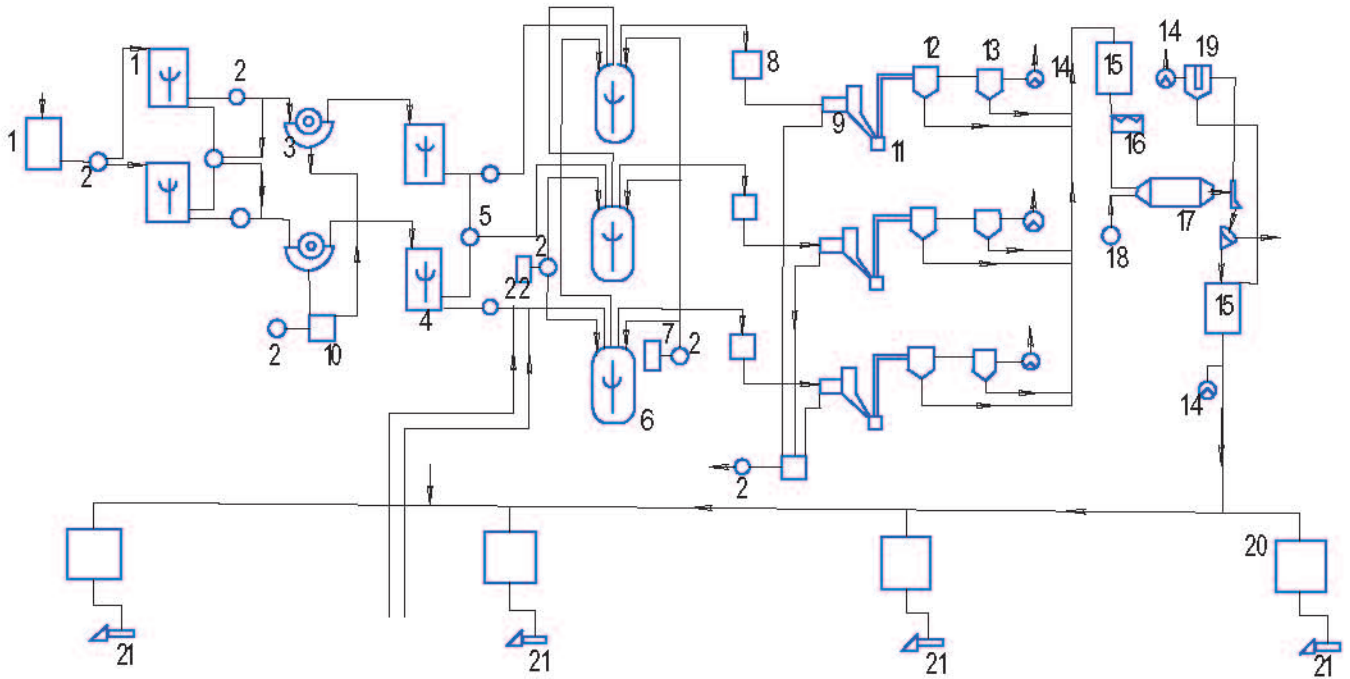


Рисунок 1 – Схема производства полуводного гипса из фосфогипса способом «Джулини»

на оборудовании фирмы «Бабкок-БШХ» производительностью 1200 т/сут:

- 1 – смеситель; 2 – лопастной насос; 3 – вакуум-фильтр барабанный; 4 – отстойник; 5 – насос поршневой; 6 – автоклав-реактор;
- 7 – емкость добавок; 8 – теплообменник; 9 – вакуум-фильтр ленточный; 10 – отстойник фильтра; 11 – сушилка; 12 – циклон;
- 13 – электрофильтр; 14 – вентилятор; 15 – бункер вяжущего; 16 – дозатор; 17 – мельница трубная; 18 – ороситель;
- 19 – рукавный фильтр; 20 – силос; 21 – пневмонасос; 22 – бак добавок.

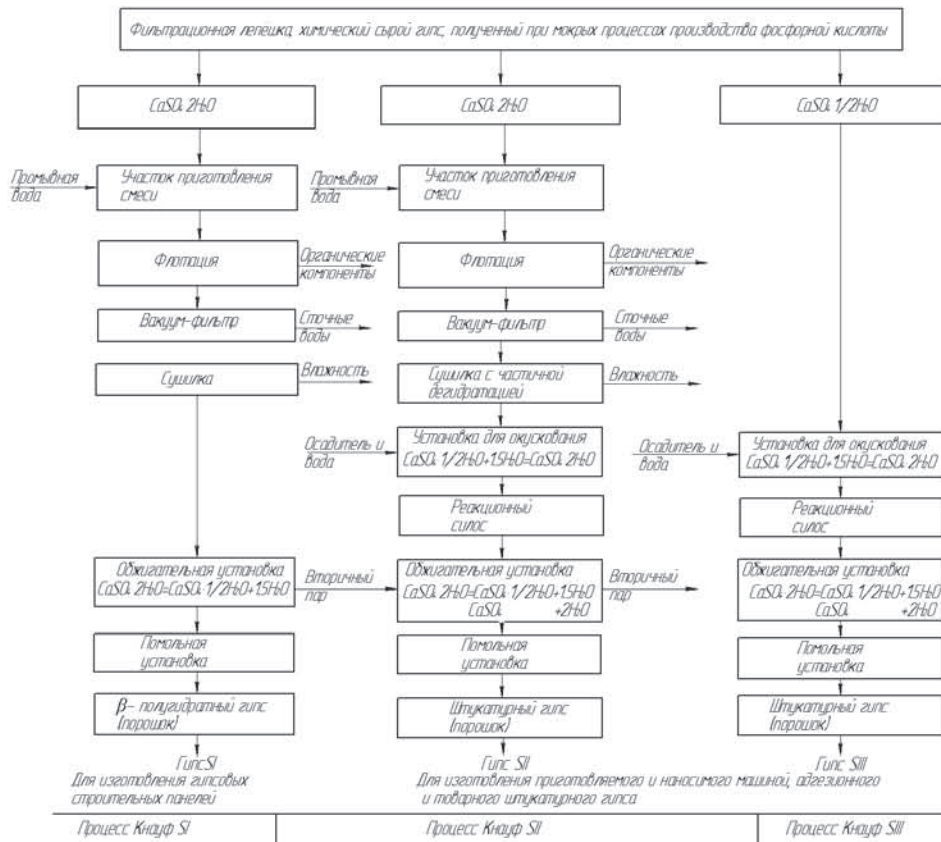


Рисунок 2 – Технологические схемы производства гипсовых вяжущих из фосфогипса (изображены три различные схемы – процессы KHAYF SI-SII-SIII)

месей и сушки применяются те же агрегаты и методы. После сушки фосфогипс гранулируется в тарельчатых грануляторах. Здесь же в массу вводятся добавки для окончательного связывания фосфатов. После выдержки гранулированного фосфогипса в реакционном силосе его обжигают во вращающихся или колосниковых печах. Обожженные гранулы размалывают в мельницах.

Фосфогипс-полугидрат по способу «Кнауф SIII» перерабатывают в штукатурный гипс без предварительной отмывки. Нейтрализацию примесей осуществляют путем введения в массу фосфогипса при грануляции добавок, которые оказывают положительное нейтрализующее действие, связывая вредные примеси и превращая их в безвредные.

В Минском НИИ строительных материалов разработана технология получения высокопрочного вяжущего из фосфогипса Гомельского химического завода [2]. Отличительной особенностью технологического процесса является нейтрализация примесей в три этапа. Первый этап нейтрализации осуществляется в мешалке введением известкового молока в количестве 1,0–1,5 %. Вторая стадия процесса нейтрализации происходит при прохождении суспензии фосфогипса через мельницу мокрого помола. При помоле обнажаются свежие поверхности кристаллов, что способствует дальнейшему связыванию примесей.

На этой стадии происходит связывание примесей, находящихся на поверхности кристаллов, а также части примесей, защемленных в межкристаллических пустотах. Заключительный этап нейтрализации осуществляется в автоклаве во время процесса дегидратации – на этой стадии происходит связывание сокристаллизованных примесей. После тепловой обработки в автоклаве полугидрат направляется на сушку в распылительную сушилку. Температура теплоносителя составляет 500–600 °С. В технологической схеме отсутствует мельница. По мнению авторов, одновременно с сушкой происходит процесс диспергирования за счет разницы давлений между давлением в две атмосферы, под которым подается на сушку шлам полугидрата, и давлением в сушилке, равным атмосферному.

Украинский НИИ экологических проблем предлагает принципиальную технологическую схему (рис. 3) узла кондиционирования гипса с применением для нейтрализации известкового молока [3] и отмывкой примесей в его водном растворе. По данным авторов, количество извести, необходимое для нейтрализации лежалого фосфогипса, не превышает 0,05 мас. %.

ВНИИстром им. П.П. Будникова разработал технологию гипсовых вяжущих из фосфогипса, основанную на применении автоклавной обработки [5, 6]. Фосфогипс

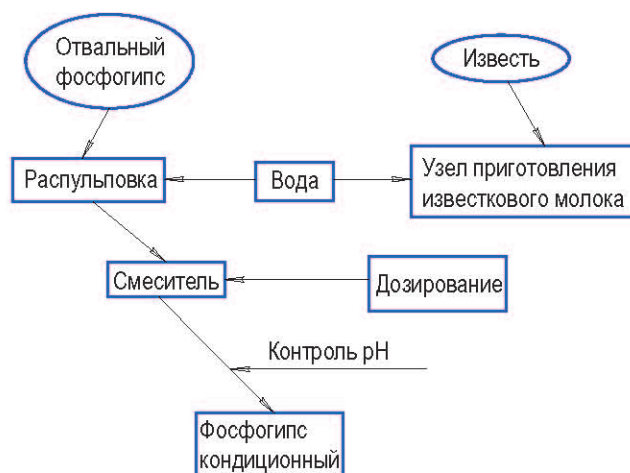


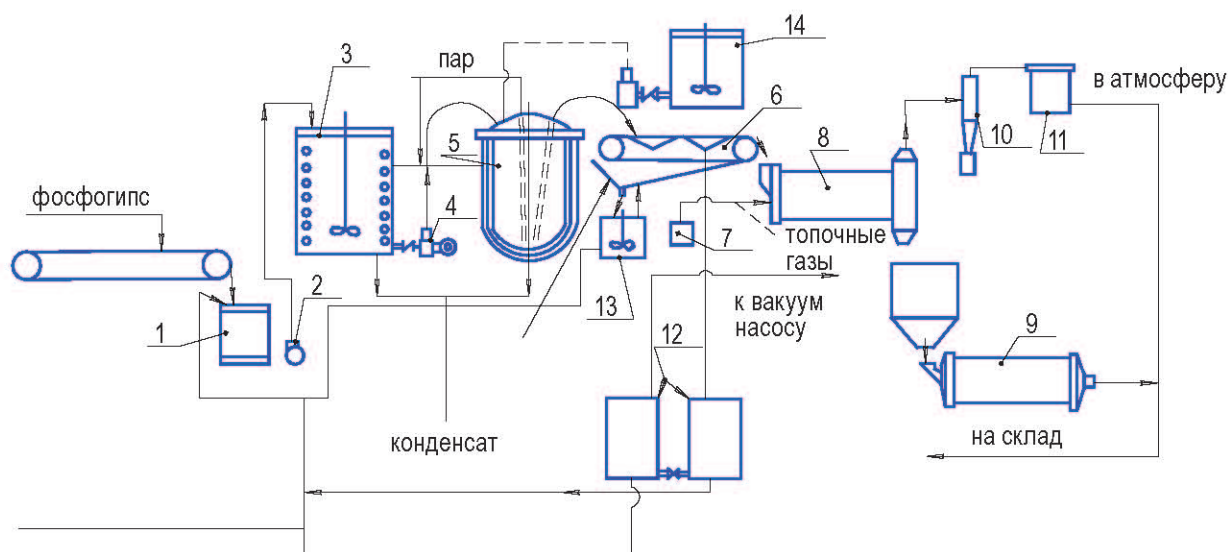
Рисунок 3 – Схема узла кондиционирования фосфогипса

(рис. 4) смешивается с водой регулятором кристаллизации полугидрата в репульпаторе, снабженном мешалкой. Из репульпатора пульпа фосфогипса насосом перекачивается в емкость, также снабженную мешалкой и паровым змеевиком для нагрева пульпы до 60–70 °С. Отдельно в специальной емкости готовят комбинированную добавку, представляющую собой смесь портландцемента и пуццоланы с водой. Подогретая пульпа и комбинированная добавка насосами перекачиваются в автоклав (рис. 4). Автоклав также оборудован мешалкой. Материал в процессе дегидратации проходит три стадии термической обработки: 1 – до 105–110 °С; 2 – 110–115 °С; 3 – 115–130 °С. Продолжительность цикла автоклавной обработки составляет 35–45 мин. Из автоклава пульпа направляется в холодильник, где охлаждается до 98–100 °С, а после охлаждения – в вакуум-фильтр (рис. 4). В фильтре вода отжимается, материал с остаточной влажностью (10–15 %) подается в сушильный барабан. После сушильного барабана с температурой 105–110 °С высушенный полугидрат направляется в мельницу на помол. Входящие в состав фосфогипса примеси в виде водорастворимых соединений фосфорной кислоты способствуют замедлению сроков схватывания вяжущих и снижают прочность в ранние сроки гидратации [5, 6, 8–16].

### УМЕНЬШЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ

В Литовском научно-исследовательском институте строительства и архитектуры исследовался предел прочности при сжатии образцов из вяжущих [4, 5].

По данным авторов, водопотребность вяжущего, получаемого во вращающейся печи из относительно чистого фосфогипса (водорастворимый  $P_2O_5 = 0,55\%$ ), колеблется в пределах 70–85 %. Повышение содержания кислых при-



**Рисунок 4 – Технологическая схема производства вяжущего повышенной водостойкости из фосфогипса:**

1 – репульпатор; 2 – насосы; 3 – расходная емкость; 4 – центробежный насос; 5 – автоклав; 6 – вакуум-фильтр; 7 – топка; 8 – сушильный барабан; 9 – помольный агрегат; 10 – циклон; 11 – фильтр тонкой очистки; 12 – ресивер; 13 – емкость-отстойник; 14 – смеситель комплексной добавки (поддон и подача воды для регенерации фильтровальной ткани условно развернуты по отношению к вакуум-фильтру на 180°).

месей ведет к значительному снижению водопотребности. При содержании водорастворимого  $P_2O_5 = 1,53\%$  она снижается до 40%. Сроки схватывания также зависят от кислотности. Начало схватывания вяжущих, полученных из фосфогипса с содержанием водорастворимого  $P_2O_5 = 0,55\%$ , наступает через 9–10 мин, конец – через 15–18 мин. При увеличении содержания кислых водорастворимых примесей ( $P_2O_5 = 3–6\%$ ) сроки начала схватывания замедляются до 28–46 минут. Авторами отмечено, что характерной особенностью фосфогипсового вяжущего типа  $\beta$ -полугидрата сульфата кальция является склонность к улучшению прочностных свойств в отдаленные сроки твердения и уменьшению прочности в ранние сроки твердения (через 1,5 часа). Так, предел прочности при сжатии сухих образцов составляет 17–20 МПа, а через 1,5 часа – 2–3 МПа. По мнению авторов, правильная оценка кислотности фосфогипса и введение строго определенного количества нейтрализующих добавок позволяет управлять процессами минералообразования и получать вяжущие с заданными свойствами. На основании результатов исследований в Литовском НИИ строительства и архитектуры [5] разработан способ переработки фосфогипса, который отличается от существующих тем, что промывные сточные воды после вакуум-фильтра полностью используются в процессе повторно – их направляют для приготовления пульпы. Авторами показано, что при данном способе нейтрализация известью обеспечивает быстрый и управляемый перевод фосфатных примесей в инертные соединения.

Содержание водорастворимых примесей в фосфогипсе может быть уменьшено путем введения из-

весткового молока с водой [1, 2], цемента [5, 6, 16, 17], карбоната кальция [4, 5], молотой извести [16, 17], известково-карбонатной пыли печей по обжигу извести [16, 17]. Наиболее глубокие исследования в этом направлении выполнили Дворкин Л.И., Мироненко А.В., Шестаков В.Л., Ищук А.А. [16, 17].

С другой стороны, в соответствии с исследованиями, выполненными во ВНИИстроме [6, 18], водорастворимые фосфаты и фториды способствуют формированию структуры гипсовых изделий с повышенной прочностью и водостойкостью.

Основной недостаток большинства эксплуатируемых в мире технологий переработки фосфогипса в вяжущие – обязательный процесс добавления воды для отмывки фосфогипса от водорастворимых примесей. Часть воды, добавленной к фосфогипсу, механически удаляют. Для этой цели применяют вакуум- и прессфильтры. Фильтры потребляют значительное количество электрической энергии, а вода, отжатая из материала, подлежит очистке, в связи с чем создается новая проблема – обезвреживание сточных вод [1, 4, 5, 17]. Оставшуюся после механического удаления воду удаляют путем тепловой обработки, что также требует энергозатрат. Таким образом, отмывка водой приводит к значительному увеличению энергетических затрат.

Образование в технологическом цикле сточных вод имеет побочное негативное влияние на окружающую среду и требует дополнительного строительства очистных сооружений.

Увеличение расхода сжигаемого топлива сопровождается увеличением выбросов парниковых газов.

По сравнению с производством вяжущих из природного сырья такие технологические линии оборудованы большим количеством машин, что увеличивает металлоемкость технологии, а значит, капитальные и эксплуатационные затраты.

Таким образом, массовое использование фосфогипса взамен природного гипсового камня сдерживается отсутствием экономически выгодных и экологически чистых технологических процессов переработки этих отходов [5, 17]. Технологические линии составлены из громоздких, металлоемких и энергоемких машин.

Наиболее приемлемым направлением повышения экологической безопасности и экономической целесообразности превращения фосфогипса в вяжущие является нейтрализация примесей в фосфогипсе без добавления воды [4, 5, 16, 17].

### ВЫВОДЫ

Выполнен анализ самых распространенных технологий переработки фосфогипса в гипсовые вяжущие. Показано, что характерной особенностью этих технологий является отмывка водой водорастворимых кислых примесей в фосфогипсе. Добавление воды увеличивает экологическую опасность технологии (появляется вторичный вид отходов – сточные воды) и повышает энергетические затраты, что делает превращение фосфогипса в вяжущие экономически нецелесообразным. Современные научные поиски направлены на создание экологически чистых и экономически целесообразных технологий и оборудования.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Воробьев Х.С. Гипсовые вяжущие и изделия. – М.: Стройиздат, 1983. – 200 с.
2. Гончарик В.Н. Разработка технологии производства гипсового вяжущего и изделий из природного и техногенного сырья в республике Беларусь / В.Н. Гончарик, А.Г. Губская, В.В. Коньков // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий. – М.: Российская академия архитектуры и строительных наук. НИИСФ, 2002. – С. 57–62.
3. Касимов А.М. Утилизация фосфогипса с получением материала для производства гипсовых вяжущих / А.М. Касимов, О.Е. Леонова, В.П. Миняйло, Ю.А. Кононов – // Экология и промышленность. – 2007. – № 1. – С. 24–27.
4. Стонис С.Н. Особенности получения строительного гипса из фосфогипса / С.Н. Стонис, А.И. Кукляускас, М.К. Бачаускене // Строительные материалы. – 1980. – № 2. – С. 14–16.
5. Стонис С.Н. Гипсовые вяжущие из фосфогипса. Технология получения, перспективы развития производства / С.Н. Стонис, А.Л. Казилюнас, М.К. Бачаускене // Строительные материалы. – 1984. – № 3. – С. 9–12.
6. Иваницкий В.В. Гипсовые вяжущие повышенной прочности и водостойкости из фосфогипса / В.В. Иваницкий, Л.Я. Клыкова, Ж.П. Байканов, В.П. Плетнев // Строительные материалы. – 1983. – № 9. – С. 12–14.
7. Гордашевский П.Ф. Фосфогипсовое вяжущее повышенной водостойкости и области его применения / П.Ф. Гордашевский, В.П. Плетнев, В.И. Данилов, Т.А. Лаврова // Строительные материалы. – 1980. – № 2. – С. 12–13.
8. Карибаев К.К. Поверхностно-активные вещества в производстве вяжущих материалов. – Алма-Ата: Наука, 1980. – 192 с.
9. Ахмедов М.А. Фосфогипс / М.А. Ахмедов, Т.А. Атакузиев. – Ташкент: Фан, 1980. – 157 с.
10. Иваницкий В.В. Фосфогипс и его использование / В.В. Иваницкий, П.В. Классен, А.А. Новиков [и др.]. – М.: Химия, 1990. – 250 с.
11. Червяков Ю.М. Відвальний фосфогіпс – сировина для виробництва будівельних матеріалів та виробів / Ю.М. Червяков, Н.І. П'ятигорська, Л.А. Супрун // Будівельні матеріали, виробів та санітарна техніка. – Київ: Знання, 2004. – С. 13–17.
12. Мирюк О.А. Вяжущие вещества из техногенного сырья / О.А. Мирюк, И.С. Ахмедов. – Рудный: РИИ, 2002. – 250 с.
13. Гордашевский П.Ф. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов / П.Ф. Гордашевский, А.В. Долгарев. – М.: Стройиздат, 1987. – 105 с.
14. Багдасаров А.С. Фосфогипс – старые проблемы в новый век // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: сб. научных трудов межд. конф. – Пенза: 2000. – С. 14.
15. Погорелов С.А. Новые способы получения гипсовых вяжущих и изделий. // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий. – М.: Российская академия архитектуры и строительных наук. НИИСФ, 2002. – С. 149–155.
16. Дворкин Л.И. Комплексное использование фосфогипса в производстве цемента [Электронный ресурс] / Л.И. Дворкин, В.Л. Шестаков, А.А. Ищук // Режим доступа: [www.nuwm.rv.ua/metods](http://www.nuwm.rv.ua/metods). – 2008.
17. Дворкин Л.И. Нові технології фосфогіпсового вяжущого з відвального фосфогіпсу [Электронный ресурс] / Л.И. Дворкин, А.В. Мироненко, Т.О. Поліщук-Герасимчук // Режим доступа: [www.nuwm.rv.ua/metods](http://www.nuwm.rv.ua/metods). – 2008.
18. Грацианский В.Н. Физико-химические и технологические основы повышения водостойкости и декоративности облицовочных плит из пиленого гипсового камня / В.Н. Грацианский, Т.М. Матвеева, П.А. Иващенко: сб. трудов ВНИИстром. – М.: 1987. – № 60 (88). – С. 25–32.

Поступила в редакцию 17.02.2009



Використання фосфогіпсу для виробництва будівельних матеріалів надає можливість одночасного вирішення актуальних завдань утилізації відходів та техногенної безпеки України. Розглядаються найбільш розповсюджені технологічні комплекси переробки фосфогіпсу у в'язучі та способи нейтралізації шкідливих домішок фосфогіпсу. Проаналізовано способи нейтралізації шкідливих домішок у фосфогіпсі.

Use of phosphogypsum for producing building materials enables solving actual problems both in the field of wastes recycling and technogenic safety of Ukraine. The most commonly used technologies of phosphogypsum processing into binding materials and ways of neutralizing harmful impurities are considered and analyzed.