

УДК 666.9.015.66

Г.Н. ШАБАНОВА, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник,
В.Н. ШУМЕЙКО, инженер, **И.М. РЫЩЕНКО**, к.т.н., доцент, докторант,
А.С. САВЕНКОВ, д.т.н., профессор, **И.С. БЕЛОГУР**, к.т.н., младший научный сотрудник
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НИЗКОСОРТНОГО ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

В статье рассмотрены перспективы использования отходов, образующихся при переработке низкосортного фосфорсодержащего сырья, – обедненного фосфат-глауконитового концентрата Ново-Амвросиевского месторождения. Исследована эффективность действия этих отходов на гидратационную активность портландцемента и установлена возможность их использования в строительных материалах.

портландцемент, отходы производства фосфорных удобрений, активная добавка, прочность, сроки твердения

© Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, И.М. Рыщенко, А.С. Савенков, И.С. Белогур



В современных условиях рыночной экономики и дефицита природного сырья на фоне усугубляющихся экологических проблем чрезвычайно актуально использование вторичных ресурсов – отходов различных отраслей промышленности. Так, например, одним из наиболее перспективных путей утилизации отходов химической промышленности является их использование для получения различных строительных материалов. Опыт широкого применения отходов в производстве строительных материалов и стройиндустрии убедительно показал, что они являются мощным резервом ресурсосбережения – экономии минерального сырья и готового продукта. При этом решается еще одна актуальная проблема современного развития общества – экологическая.

Промышленность строительных материалов – одна из наиболее динамично развивающихся отраслей экономики, а производство цемента различных марок является ее важным звеном. В этом свете значительный интерес представляет повышение прочностных характеристик цемента за счет его модификации. На многих промышленных предприятиях образуются отходы, химический состав которых позволяет их использовать в качестве модификатора в строительных материалах.

Производство фосфорных удобрений и других фосфорсодержащих продуктов до недавнего времени базировалось почти исключительно на высокосортном фосфорном сырье – алжирских фосфоритах и Хибинских апатитах. Однако, некоторая ограниченность запасов фосфорного сырья, с одной стороны, и растущая потребность производства фосфорных удобрений, с другой – вызвали необходимость использования других видов фосфорсодержащего сырья. В настоящее время большое внимание уделяется изысканию технологических приемов комплексной переработки низкосортного фосфорсодержащего сырья, такого как фосфат-глауконитовые кон-

центраты, карбонат-силикатные руды и т.д., из которых могут быть получены различные виды удобрений [1–3].

Актуальной проблемой химической промышленности Украины является создание отечественной сырьевой базы фосфорсодержащих продуктов, разработка более эффективных, экономически целесообразных и экологически чистых технологий комплексной переработки фосфорсодержащего сырья.

Наиболее перспективным является метод азотнокислотной переработки, позволяющий максимально полно использовать как фосфорное сырье, так и применяемую кислоту [4, 5]. При переработке обедненного фосфат-глауконитового концентрата Ново-Амвросиевского месторождения в соответствии с разработанной технологией при разложении концентрата азотной кислотой (56 масс. %) образуется шлам, имеющий в обезвоженном виде следующий химический состав (масс. %): SiO_2 – 95,9; Al_2O_3 – 0,6; Fe_2O_3 – 0,3; CaO – 1,4; MgO – 0,05; P_2O_5 – 0,1; K_2O – 0,23; Na_2O – 0,2; F – 0,2; нерастворимый остаток (н.о.) – 0,62, использование которого в последующих химико-технологических процессах производства удобрений технологически невозможно и экономически нецелесообразно.

Целью данной работы является установление возможности использования отходов производства фосфорных удобрений в качестве добавки в строительной индустрии.

Образующиеся отходы, применяемые в качестве добавки с условным названием СОФУБИС, исследовались методом рентгенофазового анализа (рис. 1).

В результате проведенного анализа (рис. 1) было установлено, что минеральная часть данного шлама представлена, в основном, SiO_2 ($d \cdot 10^{10} = 4,25; 3,343; 2,453; 2,28; 2,238; 2,127; 1,979; 1,818; 1,672; 1,542$ м), CaCO_3 ($d \cdot 10^{10} = 3,848; 3,028; 2,833; 2,492; 2,28; 2,09; 1,93; 1,91; 1,874; 1,624; 1,603; 1,524; 1,516$ м), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ ($d \cdot 10^{10}$

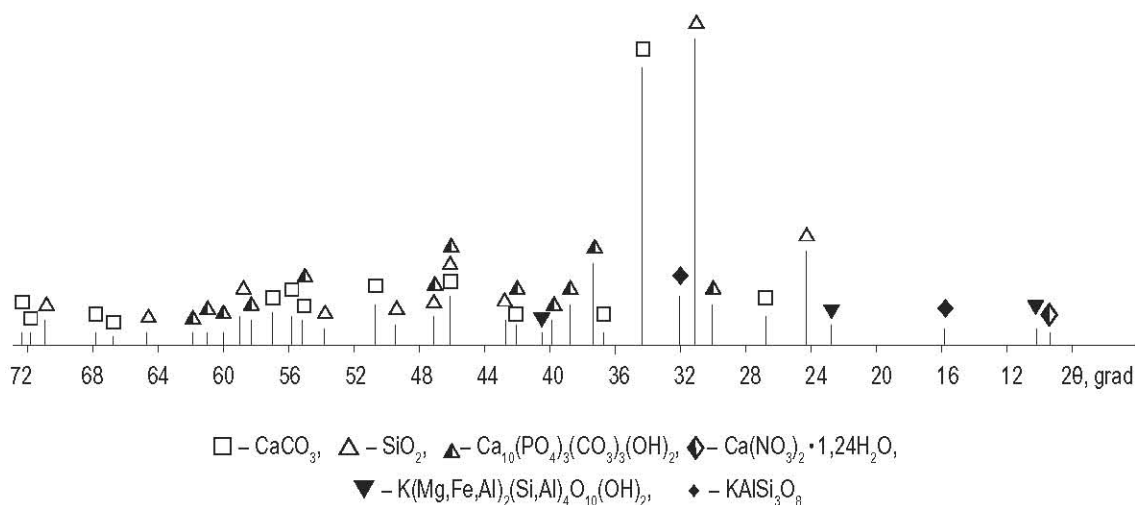


Рисунок 1 – Штрих-рентгенограмма высушенного шлама (добавка СОФУБИС)

= 3,447; 2,787; 2,69; 2,619; 2,492; 2,28; 2,238; 1,93; 1,836; 1,79; 1,764; 1,741 м), $K(Mg,Fe,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ ($d \cdot 10^{10}$ = 10,03; 4,521; 2,578 м), $KAlSi_3O_8$ ($d \cdot 10^{10}$ = 6,49; 3,243 м), $Ca(NO_3)_2 \cdot 1,24 H_2O$ ($d \cdot 10^{10}$ = 10,88 м).

Для экспериментальной проверки эффективности действия добавки СОФУБИС на гидратационную активность цемента применялся бездобавочный портландцемент производства ОАО «Балцем» – ПЦ I-500-Н (ДСТУ Б В.2.7-46-90, ДСТУ Б В.2.7-112-2002), который был исследован с помощью рентгенофазового анализа (рис. 2).

В результате проведенного анализа было установлено, что минеральная часть данного портландцемента в основном представлена

Ca_3SiO_5 ($d \cdot 10^{10}$ = 5,93; 3,867; 3,033; 2,97; 2,88; 2,777; 2,609; 2,551; 2,446; 2,321; 2,185; 2,047; 1,977; 1,927; 1,83; 1,765; 1,748; 1,645; 1,627; 1,542 м), Ca_2SiO_4 ($d \cdot 10^{10}$ = 3,867; 3,795; 3,164; 3,064; 2,88; 2,777; 2,747; 2,713; 2,609; 2,551; 2,446; 2,321; 2,267; 2,185; 2,094; 2,047; 1,977; 1,765; 1,627; 1,576; 1,542 м), $Ca_3Al_2O_6$ ($d \cdot 10^{10}$ = 2,777; 2,695; 2,207; 2,094; 2,047; 1,83; 1,765; 1,748; 1,645; 1,627; 1,576 м), $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$ ($d \cdot 10^{10}$ = 7,29; 3,652; 2,777; 2,647; 2,207; 2,047; 1,927; 1,576 м), $CaSO_4$ ($d \cdot 10^{10}$ = 3,494; 2,321; 2,267; 2,207; 1,927; 1,561 м), $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ($d \cdot 10^{10}$ = 5,98; 2,777; 2,695; 2,267; 2,207 м), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ($d \cdot 10^{10}$ = 7,60; 4,27; 3,795; 3,164; 3,064; 2,446; 1,645; 1,627 м) [6].

Изготовленные образцы-кубы подвергались физико-механическим испытаниям (ГОСТ 310.4-81).

При сопоставительном анализе эффективности регулирования физико-механических свойств цементного камня сравнивались образцы как бездобавочного портландцемента, так и образцы с введенной добавкой СОФУБИС в количестве 3, 5, 10, 20 масс. % сверх 100 % портландцемента. Результаты экспериментальных данных представлены в табл. 1.

Изменение предела прочности при сжатии ($\delta_{сж}$) исследованных образцов функционально зависит от количества введенной добавки СОФУБИС и срока набора

Таблица 1 – Влияние добавки СОФУБИС на прочностные характеристики портландцемента

Количество добавки, %	Нормальная густота, %	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут.		
		2 суток	7 суток	28 суток
Без добавки	23,5	35	53	77
3	23,5	40	67	97
5	23,0	40	72	108
10	23,0	43	81	120
20	22,0	43	88	124

прочности, что представлено соответствующими поверхностями отклика (гипотетическая поверхность, каждой точке которой соответствуют строго определенные значения трех параметров, имеющих между собой однозначную функциональную зависимость) (рис. 3).

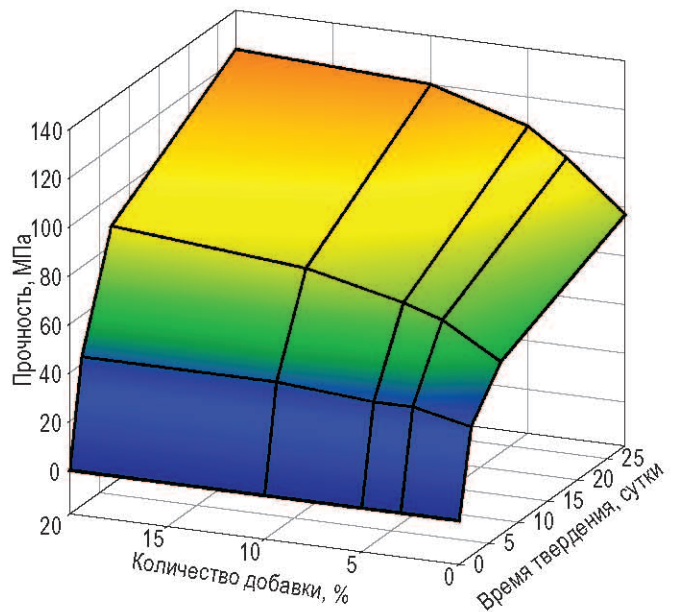


Рисунок 3 – Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания СОФУБИС и сроков твердения

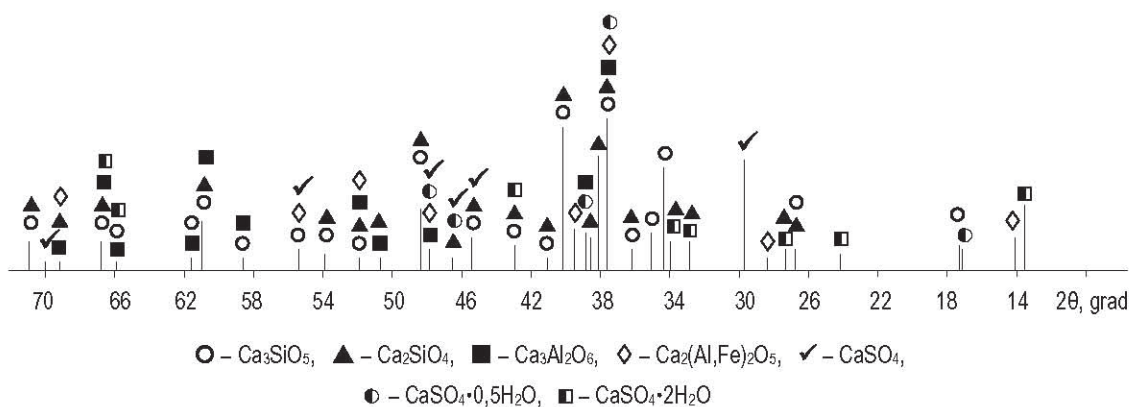


Рисунок 2 – Штрих-рентгенограмма портландцемента



Для образцов с добавкой СОФУБИС наблюдается закономерное повышение прочности образцов к 28 суткам твердения для всего исследованного количественного интервала добавки (рис. 3).

Линии пересечения поверхности отклика с изохронологическими плоскостями выглядят выпуклыми, а прочность монотонно возрастает с увеличением количества добавки СОФУБИС.

Наиболее высокую прочность при сжатии к 28 суткам твердения набирает цементный камень, содержащий 20 масс. % добавки (прочность достигает 124 Мпа). Образцы с добавкой в количестве 10–20 масс. % к 7 суткам твердения превышают на 5–14 % значения прочности, характерные для образцов, изготовленных из бездобавочного аналога в возрасте 28 суток.

Проанализировав результаты экспериментальных данных, можно сделать выводы, что добавка СОФУБИС эффективно влияет на гидратационную активность портландцемента для всего исследованного количественного интервала.

С точки зрения максимальной утилизации отходов производства фосфорных удобрений рациональнее вводить добавку в количестве 20 масс. %, повышая проч-

ность цементного камня к 28 суткам твердения на 60 % по сравнению с бездобавочным.

По результатам рентгенофазового анализа гидратированного портландцемента без добавки (рис. 4а) четко идентифицируются дифракционные максимумы, соответствующие следующим фазам ($d \cdot 10^{10}$, м): Ca_3SiO_5 (5,933; 4,677; 3,033; 2,968; 2,883; 2,779; 2,747; 2,61; 2,212; 2,186; 2,053; 1,98; 1,929; 1,862; 1,824; 1,766), Ca_2SiO_4 (2,883; 2,779; 2,747; 2,713; 2,61; 2,186; 1,98), $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (2,779; 2,693; 1,824; 1,766; 1,747), $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ (7,29; 3,646; 2,779; 2,647; 2,053; 1,929), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4,908; 3,112; 2,63; 1,929; 1,798), CaCO_3 (3,868; 3,033), $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (5,594; 4,677; 3,868; 3,49; 2,779; 2,212).

Для гидратированного портландцемента с оптимальным количеством добавки СОФУБИС (рис. 4б) обнаружены фазы, соответствующие ($d \cdot 10^{10}$, м): CaCO_3 (3,848; 3,033; 2,496; 2,095; 1,913; 1,874), SiO_2 (4,26; 3,343; 2,451; 2,288; 2,241; 2,128; 1,981; 1,819), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4,908; 3,11; 2,629; 1,927; 1,797), $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (9,67; 5,594; 4,709; 3,873; 3,247; 2,208), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (6,181), $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (10,65) [6].

По нашему мнению, повышение прочности цементного камня с введенной добавкой СОФУБИС обусловле-

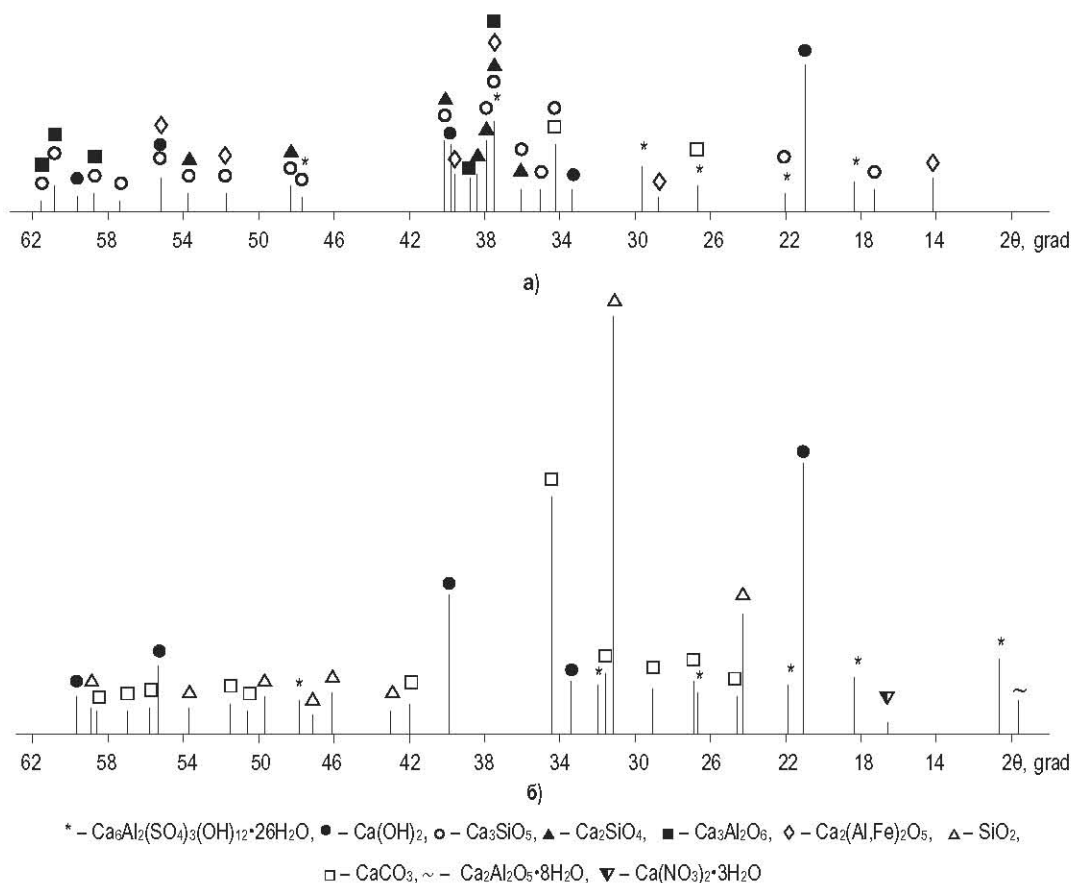


Рисунок 4 – Штрих-рентгенограммы:

а – гидратированного портландцемента, б – гидратированного цемента с добавкой СОФУБИС (в возрасте 28 суток)

но структурно-фазовыми изменениями в процессе гидратационного твердения. Наличие в составе добавки кристаллических фаз, идентифицированных рентгено-фазовым анализом (рис. 1), способствует проявлению синергетического эффекта, при котором доминируют процессы:

- полной гидратации основных фаз цемента, что свидетельствует об отсутствии дифракционных максимумов кристаллических фаз цементного клинкера Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ на дифрактограмме (рис. 2, 4а, б);
- наряду с формированием кристаллогидратов основных клинкерных минералов коллоидной степени дисперсности – контракционные явления не приводят к образованию микротрещин за счет пуццоланового влияния SiO_2 добавки (рис. 1, 4б);
- изменения pH среды в процессе гидратационного твердения обуславливают растворение карбоната гидроксилпатита (рис. 1, 4б) и структурное совершенствование кристаллогидрата азотнокислого кальция с проявлением эффекта армирования за счет морфологических особенностей – дендритовидных сростков его игольчатых кристаллов;
- рост игольчатых кристаллов этtringита не вызывает в структуре цементного камня образования критических напряжений за счет существенного содержания коллоидных фаз, демпфирующих напряжения роста на фоне усложнения новообразованиями состава гетерофазной композиции.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования показали принципиальную возможность утилизации образующихся побочных продуктов при переработке низкосортного фосфорсодержащего сырья, которые при использовании их в качестве добавки в портландцемент не требуют значительной дополнительной подготовки. Применение указанных побочных продуктов в качестве активной добавки

в строительной индустрии способствует созданию безотходного производства фосфорных удобрений.

2. Экспериментально установлено, что использование этих побочных продуктов в количестве до 20 масс. % сверх 100 % от массы цемента способствует повышению прочностных характеристик образцов в ранние сроки твердения более чем на 20 %, а к 28 суткам твердения – на 60 % в сравнении с бездобавочным аналогом.

3. Предложенный способ использования отходов и его внедрение позволит повысить экономическую эффективность строительных материалов, снизив себестоимость готовой продукции, а также избежать экологических проблем, связанных с образованием побочных продуктов в технологическом процессе, что приведет к уменьшению техногенной нагрузки на окружающую природную среду.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Ангелов, А.И.** Перспективы обеспечения промышленности минеральных удобрений фосфатным сырьем / А.И. Ангелов, Д.П. Алейчанов, Б.В. Левин // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 7. – С. 11–17.
2. **Киперманн, Ю.А.** Минеральные удобрения на рубеже XXI века / Ю.А. Киперманн, А.В. Ильин, М.А. Комаров // Химическая промышленность. – 1998. – № 12. – С. 24–29.
3. **Ломазов, В.С.** Рынок удобрений / В.С. Ломазов // Химия Украины. – 2005. – № 18. – С. 42–44.
4. **Кармышев, В.Ф.** Химическая переработка фосфоритов / В.Ф. Кармышев. – М.: Химия, 1983. – 304 с.
5. Проблемы современной переработки фосфорного сырья в минеральные удобрения / И.С. Белогур, А.С. Савенков, Н.М. Ушакова и др. // Вестник НТУ «ХПИ». – Х.: НТУ «ХПИ», 2006. – Вып. 11. – С. 13–16.
6. **Горшков, В.С.** Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.

Поступила в редакцию 07.12.2009

У статті розглянуто перспективи використання відходів, що утворюються при переробці низькосортної фосфорвмісної сировини, такої як збіднений фосфат-глюконітовий концентрат Ново-Амвросіївського родовища. Досліджено ефективність їх дії на гідратаційну активність портландцементу і встановлено можливість використання у будівельних матеріалах.

The article considers the perspectives of using wastes being formed during processing of low-grade phosphor-containing materials such as low depleted phosphate-glaucconite concentrate at Novo-Amvrosievsky deposit. Efficiency of wastes action on hydration activity of portlandcement was studied and possibility of their use in building materials was determined.