

УДК 691.311

**НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ФОСФОГІПСОВОГО В'ЯЖУЧОГО З
ВІДВАЛЬНОГО ФОСФОГІПСУ**

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОСФОГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО
ИЗ ОТВАЛЬНОГО ФОСФОГИПСА**

**NEW TECHNOLOGIES PHOSPHOGYPSUM BINDING MATERIAL
FROM DUMPED PHOSPHOGYPSUM**

Миرونенко А. В., к.т.н., доцент, Дворкін Л. Й., д.т.н., проф., Поліщук-Герасимчук Т. О., к.т.н., ст. викладач. (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

Миرونенко А. В., к.т.н., доцент, Дворкин Л. И., д.т.н., проф., Полищук-Герасимчук Т. А., к.т.н., ст. препод. (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

Myronenko A.V., candidate of technical sciences, associate professor, Dvorkin L.J., doctor of engineering, professor., Polishchuk-Herasymtchuk T.O., candidate of technical sciences, senior lecturer. (National University of Water Management and Nature Resources, Rivne)

Розглядаються способи нейтралізації відвального фосфогіпсу, технологічні параметри отримання гіпсового в'язучого із фосфогіпсу, способи зниження водогіпсового відношення фосфогіпсу та вплив на властивості фосфогіпсового в'язучого комплексних добавок гіперпластифікаторів. Показано результати експериментальних досліджень.

Рассматриваются способы нейтрализации отвального фосфогипса, технологии-ские параметры получения гипсового вяжущего из фосфогипса, способы снижения водогипсового отношение фосфогипса и влияние на свойства фосфогипсового вяжущего комплексных добавок гиперпластификаторы. Показаны результаты экспериментальных исследований.

The methods of neutralizing the dumping of phosphogypsum, tehnologiiskie acquisition parameters of gypsum from phosphogypsum, vodogipsovogo ways to reduce the ratio of phosphogypsum and the impact on the properties of Phosphogypsum binder complex additives hyperplasticizers. The results of experimental studies.

Ключові слова:

Фосфогіпс, гіпсові в'язучі, вапно, дегідратація, математичне моделювання, хімічний склад, гіперпластифікатори, модифікатор.

Фосфогипс, гипсовые вяжущие, известь, дегидратация, математическое моделирование, химический состав, гиперпластификаторы, модификатор.

Phosphogypsum, plasters, lime, dehydration, mathematical modeling of the chemical composition, hyperplasticizers, modifiers.

Перспективним напрямком задоволення зростаючого попиту сучасного ринку будівельних матеріалів у гіпсових в'язучих є виготовлення гіпсових в'язучих з існуючих відвалів великотоннажного відходу виробництва мінеральних добрив – фосфогіпсу. Щорічне накопичення фосфогіпсу в Україні на протязі багатьох років в декілька раз перевищувало видобування природного гіпсового каменю. Так, у відвалах РПУ “Рівнеазот” вже накопичилось понад 14 млн. т. фосфогіпсу-дигідрату, який до останнього часу не використовувався у виробництві в'язучих речовин.

Наявність у фосфогіпсі значної кількості шкідливих домішок кислих речовин: залишків фосфорної і сірчаної кислот, сполук фтору та інших речовин значно погіршує якість цього продукту, в якості сировини для гіпсових в'язучих, а також наносить значну шкоду навколишньому середовищу при його тривалому зберіганні, викликає забруднення ґрунтів, води, повітря.

Існуючі чисельні технології переробки фосфогіпсу, як правило, зводяться до різних варіантів відмивки (репульпації) фосфогіпсу та нейтралізації його вапном або виготовлення виробів на його основі з використанням прес-фільтрування. Ці технологічні рішення передбачають використання громіздких, енергоємних та економічно не вигідних способів переробки фосфогіпсу на в'язучі матеріали та будівельні вироби і в ряді випадків здатні справити негативний вплив на навколишнє середовище.

Спостереження показали, що при багаторічному витримуванні ФГ у відвалах, суттєво знижується вміст водорозчинних кислотних домішок. Кількість водорозчинного P_2O_5 у відвальному ФГ Рівненського ПО „Азот” більш як в 10 раз менше, ніж свіжого ФГ табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний аналіз ФГ Рівненського ПО „Азот”

| ФГ | Вміст по масі, % | | | | | | | | |
|------------|------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|------|
| | CaO | SO ₃ | P ₂ O ₅ заг. | P ₂ O ₅ вод. | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | F | MgO | Cl |
| Свіжий | 40 | 57 | 1,2 | 0,6 | - | - | 0,4 | - | - |
| Відвальний | 38,4 | 59 | 0,69 | 0,04 | 0,16 | 0,34 | 0,14 | 0,004 | 0,01 |

Згідно ДСТУ Б В.2.7-2-93 відвальний ФГ Рівненського ПО „Азот” можна віднести до кондиційного ФГ в якому вміст:

- сульфату кальцію, не менше 90 %;
- загальний вміст фосфатів (в перерахунку на P_2O_5), не більше 1,5 %;
- водорозчинних фосфатів (в перерахунку на P_2O_5), не більше 0,15 %;
- вміст флюоритів(в перерахунку на F), не більше 0,4 %

Повна нейтралізація ФГ з переведенням кислотних домішок в фосфат кальцію можлива при його обробці вапном або іншими вапновміщуючими продуктами, наприклад портландцементом.

Вивчали ефект нейтралізації відвального ФГ вапняним молоком [1], виготовленим на основі негашеного вапна з вмістом $CaO+MgO$ – 85 %, а також вапняно-карбонатного пилу, вловленого в електрофільтрах вапно-випалювальної печі з вмістом активного CaO -30-35 %. Для нейтралізації ФГ застосовували також цементну суспензію на основі портландцементу. Вміст добавок-нейтралізаторів змінювався в межах 1-3 % в перерахунку на суху речовину. Відвальний ФГ проходив попереднє подрібнення до крупності – менше 1 мм. Вплив добавок-нейтралізаторів на кислотність відвального ФГ приведені в табл.2.

Таблиця 2

Вплив добавок-нейтралізаторів на кислотність відвального ФГ

| Вміст CaO , % від маси в'язучого | Вміст портландцементу, % від маси в'язучого | Вапняно-карбонатний пил, % від маси в'язучого | Запах при випалі | Показник, рН |
|------------------------------------|---|---|------------------|--------------|
| - | - | - | Сильний, кислий | 5,5 |
| 1,0 | - | - | Сильний, кислий | 7,0 |
| 2,0 | - | - | Слабкий | 7,0 |
| 3,0 | - | - | Не відчувається | 8,0 |
| - | 1,0 | - | Слабкий | 7,0 |
| - | 2,0 | - | Не відчувається | 7,5 |
| - | 3,0 | - | Не відчувається | 8,0 |
| - | - | 3,0 | Сильний, кислий | 6,0 |
| - | - | 4,0 | Сильний, кислий | 6,5 |
| - | - | 5,0 | Не відчувається | 7,0 |

Для повної нейтралізації ФГ, для забезпечення його достатньої однорідності, бажане витримування протягом 1-3 доби. Перед дегідратацією ФГ, необхідне його сушіння до залишкової вологості – 1-2%, температура сушіння – не повинна перевищувати 100 °С. Тривалість випалу була постійною і складала 2 години. Помел в'язучого відбувався в лабораторному кульовому млині.

Для вибору технологічних параметрів виготовлення в'язучого (дегідратації ФГ), виконано алгоритмізовані експерименти у відповідності з

типовим планом В₃ [3]. Умови планування експерименту, матриця і результати досліджень наведені в табл.3.

Отримані результати дозволили одержати поліноміальні математичні моделі міцності ФГ в'яжучого через 2 години і після висушування.

Отримані математичні моделі вихідних параметрів наведені нижче:

Таблиця 3

Умови планування експерименту

| Параметр | Фактор | Рівні варіювання | | | Інтервал варіювання |
|------------------------------|----------------|------------------|-----|-----|---------------------|
| | | -1 | 0 | +1 | |
| Температура термообробки, °С | X ₁ | 120 | 150 | 180 | 30 |
| Процентний вміст вапна, % | X ₂ | 1 | 2 | 3 | 1 |
| Залишок на ситі № 02, % | X ₃ | 5 | 15 | 25 | 10 |

$$R_{ст}^{2год} = 3,1 + 0,5X_1 + 0,4X_2 - 0,3X_3 - 0,6X_1^2 - 0,4X_2^2 - 0,04X_3^2 - 0,07X_1 \times X_2 + 0,03X_1X_3 + 0,09X_2X_3 \quad (1)$$

$$R_{ст}^{сух} = 5,9 + 0,3X_1 + 0,4X_2 - 0,4X_3 - 0,4X_1^2 - 0,3X_2^2 - 0,09X_3^2 + 0,07X_1 \times X_2 + 0,04X_1X_3 - 0,08X_2X_3 \quad (2)$$

Як видно з графіків рис.1, оптимальна температура випалу ФГ на напівгідратне в'яжуче складає 150-160 °С [3]. Оптимальний вміст вапна в перерахунку на активне СаО складає 2-3 %. З підвищенням тонкості помелу – міцність зростає при незначному збільшенні водопотреби. При оптимальних параметрах випалу і достатній тонкості помелу, можливе отримання ФГВ (фосфогіпсові в'яжуче) марок ГВФ-2, ГВФ-3 згідно ДСТУ Б В.2.7-4-93.

При помелі ФГВ в кульовому млині відбувається інтенсивне агрегування частинок в'яжучого і його налипання на мелючі тіла, тому для помелу ФГВ бажано застосовувати апарати в яких процес подрібнення відбувається без суттєвого накопичення електростатичних зарядів. Такими агрегатами можуть бути бігуни, дезінтегратори та ін. Особливістю ФГВ, отриманого в апаратах, що сполучаються з атмосферою, є підвищена водопотреба. Це можна пояснити високою питомою поверхнею частинок β-напівгідрату, що утворюється, а також значним вмістом розчинного ангідриду. Тому для підвищення міцності ФГВ ефективне введення добавок суперпластифікаторів.

Досліджений вплив температури випалу і водогіпсового відношення (В/Г) на міцність ФГ в'яжучого. Результати дослідів наведені на рис. 2, 3 як видно з отриманих даних, зменшення В/Г з 0,7 до 0,5 дозволяє суттєво збільшити міцність ФГ. Залежність ФГ від В/Г можна апроксимувати формулою:

$$R = 0,63 \left(\frac{B}{G} \right)^{-1,25}$$

Таким чином, проведені експерименти показали, що для нейтралізації ФГ можна використовувати вапно та портландцемент в кількості 2-3 %,

оптимальна температура випалу ФГ – 150-160 °С, тривалість випалу становить 2 години, за таких умов можливе отримання ФГВ марок Г-2, Г-3.

Наші дослідження виявили, що до найбільш нефективних добавок для гіпсових в'язучих є суміш полікарбоксилатного ефіру і вапна у оптимальному співвідношенні. Для встановлення оптимального вмісту добавки полікарбоксилатного пластифікатора Melflux, були проведені досліді з математичним плануванням експеримента. Перемішування тіста в'язучого здійснювали по ДСТУ Б В.2.7-82-99 за допомогою ручної мішалки з трьох петель. Умови планування і результати експерименту приведені в табл. 4.

Статистична обробка отриманих результатів дозволила отримати рівняння регресії, яке приведене нижче, де y – міцність ФГВ на стиск через 2 години, МПа:

$$y=4,61+0,33x_1+0,31x_2-0,10x_1^2+0,47x_2^2-0,27x_1x_2, \quad (1)$$

Аналіз отриманого рівняння регресії рис. 1-2 показує, що оптимальна

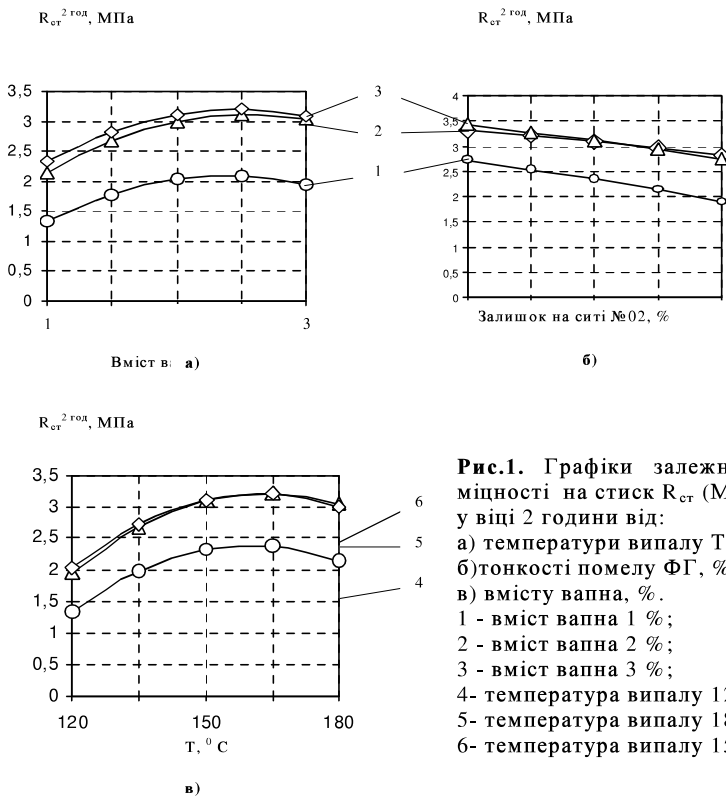


Рис.1. Графіки залежності міцності на стиск $R_{ст}$ (МПа) у віці 2 години від:
 а) температури випалу T , °С;
 б) тонкості помелу ФГ, %;
 в) вмісту вапна, %.
 1 - вміст вапна 1 %;
 2 - вміст вапна 2 %;
 3 - вміст вапна 3 %;
 4- температура випалу 120 °С;
 5- температура випалу 180 °С;
 6- температура випалу 150 °С.

кількість поліфункціонального модифікатора ФГВ, вміщеного CaO+Melflux, знаходиться в межах 2,1-3,7 %, при відношенні Melflux/CaO=0,19-0,31 %. При цьому із зменшенням сумарного вмісту вапна і добавки Melflux дещо зростає їх оптимальне масове відношення (див. рис.3).

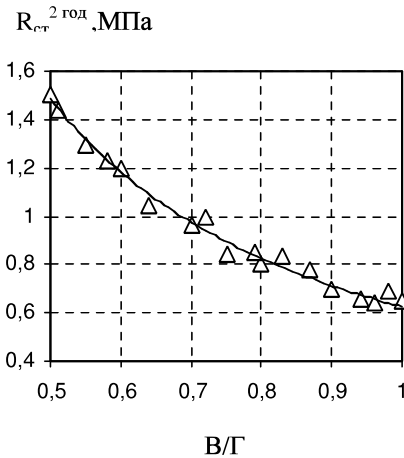


Рис. 2. Залежність міцності на стиск ФГ R_{ст} (МПа) у віці 2 години від В/Г.

Таблиця 4

Матриця планування експерименту

| Технологічні фактори | | Рівні варіювання | | | Інтервал варіювання |
|----------------------|------------------|------------------|------|------|---------------------|
| Натуральний вигляд | Кодований вигляд | -1 | 0 | +1 | |
| Melflux/CaO, % | x_1 | 0,19 | 0,25 | 0,31 | 0,06 |
| CaO+Melflux, % | x_2 | 2,1 | 2,9 | 3,7 | 0,8 |

Суттєве значення має спосіб приготування тіста в'язучого. Просте перемішування, згідно з вимогами ДСТУ Б В.2.7-82-99, тобто отримання пластичного тіста за 30 сек. за допомогою ручної мішалки з трьох петель (ГОСТ 23789-79) дозволяє отримати пластичне тісто з розпливом по Сутарду 180 мм при значеннях В/Г $\geq 0,37$. Міцність таких в'язучих через 2 години твердіння не перевищує 5 ... 6 МПа (див. табл. 2.5, 3.1, 3.3). Нашими дослідження показали, що при використанні комплексної добавки, що складається з суміші гашеного, або негашеного вапна (2...3% від маси в'язучого) з поліакрилатними або полікарбоксилатними ефірами (відповідно суперпластифікатор типу Dynamon або типу Melflux у кількості 0,6...0,7%) при інтенсивному перемішуванні можна отримати високоміцні фосфогіпсові в'язучі при В/Г $\leq 0,35$ з міцністю 12...16 МПа.

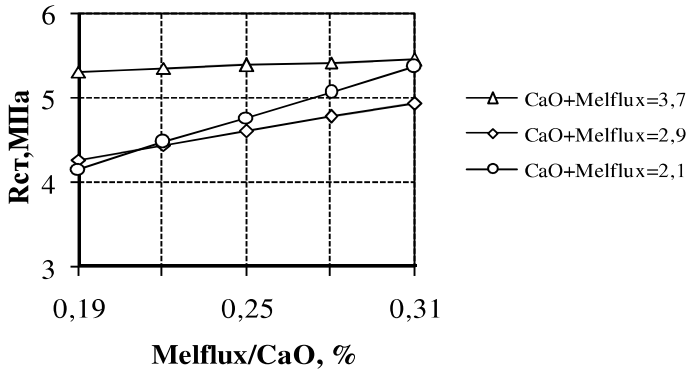


Рис. 3. Залежність міцності на стиск ФГВ через 2 год (R_{ct} , МПа) від вмісту комплексного модифікатора Melflux/CaO (%).

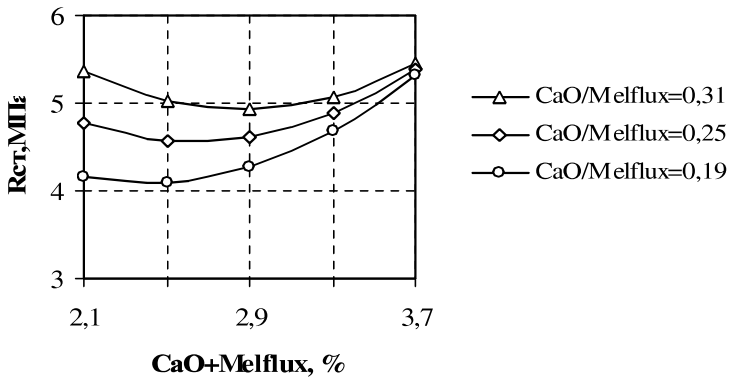


Рис. 4. Залежність міцності на стиск ФГВ через 2 год (R_{ct} , МПа) від сукупності комплексного модифікатора CaO+Melflux (%).

Таке інтенсивне перемішування доцільно здійснювати на змішувачах бігункового типу на протязі 2...3 хвилин. Невеликі порції в'язучого для лабораторних досліджень можна перемішувати в ручну на протязі 3...6 хвилин.

Отримане тісто фосфогіпсового в'язучого характеризується розпливом по Сутарду 180...220 мм і строками тужавлення 18...25 хвилин.

В'язучі на основі фосфогіпсу досліджували за методиками, наведеними вище. Варіювали вміст вапна (2 ... 3%) і гіперпластифікаторів Dynamon SP3 і Melflux 1641F. Результати дослідів наведені в табл. 5.

Таблиця 5.

| № з/п | Вид пластифікатору | Кіль-кість пластифікат. мас .%. | Кількість негаш. вапна мас .%. | В/Т | Поч. туж. хв. | Міцність МПа, 2 год. | |
|-------|--------------------|---------------------------------|--------------------------------|------|---------------|----------------------|------------|
| | | | | | | При згині | При стиску |
| 1 | Dynamon SP3 | 0,22 | 2 | 0,48 | 8 | 3,4 | 6,6 |
| 2 | Dynamon SP3 | 0,44 | 2 | 0,40 | 10 | 4,7 | 8,8 |
| 3 | Dynamon SP3 | 0,66 | 2 | 0,35 | 20 | 6,9 | 11,2 |
| 3 | Dynamon SP3 | 0,66 | 3 | 0,33 | 21 | 8,5 | 14,1 |
| 4 | Melflux 1641F | 0,60 | 3 | 0,32 | 21 | 7,9 | 15,8 |

В цілому, отримані результати випробувань гіперпластифікованого фосфогіпсового в'язучого (табл. 5) подібні гіперпластифікованого гіпсового в'язучого з деяким зменшенням на 1 ... 2 МПа. Але, як показали дослідження, важливою особливістю гіперпластифікованих в'язучих на основі фосфогіпсу є чітко виражена тенденція до зростання міцності у часі на протязі 2 ... 3 діб на 10 ... 20%. Таким чином зразки гіперпластифікованих в'язучих на основі фосфогіпсу досягають з часом тієї ж міцності, що і зразки на гіперпластифікованому гіпсі і не поступаються за властивостями гіпсу α -модифікації..

1. В.В. Иванчикий, П.В. Классен, А.А. Новиков и др. Фосфогипс и его использования. – М.: Химия, 1990. – 224 с. 2. С.Н. Стонис, А.И. Кукляускас, М.М. Бачаускене. Особенности получения строительного гипса из фосфогипса. // Строительные материалы, 1980. №2. – 14 с. 3. Л.И. Дворкин, И.А. Пашков. Строительные материалы из отходов промышленности. Киев: Вища школа, 1989. - 119 с. 4. Ю.Г. Мещеряков, О.И. Иванов, С.А. Опекунов. Технология получения вяжущего из фосфогипса. // Строительные материалы, 1992. №4. – 9 с. 5. П.Ф. Гордашевский, А.В. Долгарев. Производство гипсовых вяжущих из гипсосодержащих отходов. – М.: Стройиздат, 1983. –36 с. 6. П.Г. Василик, И.В. Голубев. Поликарбоксилатные системы в самовыравниющихся составах. // Строительные материалы, 2006. № 3. –27 с. 7. Рекомендация по применению методов математического планирования эксперимента в технологии бетона. -М.: НИИЖБ, 1982. – 27с.