

УДК 691.544

**СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ГІПСОВОГО В'ЯЖУЧОГО ІЗ ФОСФОГІПСУ**

**METHOD OF MANUFACTURE OF GYPSUM BINDER FROM PHOSPHOGYPS**

**Іщук О.О., к.т.н., доцент, Сівук О.А., магістрант (НУВГП, м. Рівне)**

**Ischuk A.A., candidate of technical sciences, associate professor, Sivuk A. A., magistrate (NUVGP, Rivne)**

**У статті наведені результати досліджень технічних і технологічних параметрів нового способу виготовлення гіпсового в'язучого із фосфогіпсу та визначені їх оптимальні значення.**

**In this article, a non-standard, very acidic phosphogypsum chemical plant in Vinnitsa was investigated for the purpose of manufacturing plaster-binding plaster from it. To achieve this goal, an analytical review of world and domestic technologies for the processing of gypsum waste on gypsum plasterers has been carried out, which has made it possible to identify potentially possible ways to improve gypsum plasterers - these are modern polycarboxylate and polyacrylate plasticizers, produced by PP "Termit" in the city. Rivne. For gypsum weaving stamps G2 - G7 phosphogypsum was neutralized by Portland cement type PC-I-500 in the amount of 5 - 6% by weight and determined the term and temperature of its neutralization, the optimum temperature of the cooking of the neutralized mixture was sought, the joint grinding of the welded plaster binder from phosphogypsum, along with a dry plasticizer of the KDiC of the firm "Termit" in the mill, determined the normal density and grade of the obtained construction gypsum with different contents of the KDiC plasticizer and different tints after their joint grinding. In our studies, the technique of planning an experiment, which was developed with the participation of professor L.Y. Dvorkin to minimize the number of experiments. As a result of the practical realization of the matrix of a two-factor experiment for obtaining a plaster blend with a neutralized portland cement of phosphogypsum at an optimal boiling temperature of 1600C, practical values of their compressive strength, bend, average density at the age of 2 hours, 1,3,7 and 14 days of hardening in air at a temperature  $20 \pm 3$  0C. The performed researches showed the possibility of obtaining construction gypsum from a very acidic Vinnitsia phosphogypsum using the method developed by us when used to neutralize the local Zdolbuniv portland cement and plasticizer PP "Termit".**

**Ключові слова:**

Фосфогіпс, портландцемент, сушіння, нейтралізація, пластифікатор  
Phosphogypsum, portland cement, drying, neutralization, plasticizer

**Фосфогіпс** – це побічний продукт, що утворюється при виготовленні ортофосфорної кислоти переважно із апатитів, кількість якого у відвалах України та країн СНД сягає десятків мільйонів тон.

Відомо [1,2], що об'єм гіпсомістких відходів на території СНД є більшим за об'єм природного гіпсового каменю, що видобувається для виробництва гіпсових в'язучих.

Відвальний фосфогіпс має вологість 20-40%, містить в собі біля 80-98% двоводного гіпсу, 2-3% за масою залишків ортофосфорної, сірчаної і плавикової кислот, які суттєво погіршують властивості гіпсових в'язучих із нього. Він характеризується високою питомою поверхнею:  $S_{\text{пит}}=3500-3800 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Отже, досить перспективним напрямком переробки і утилізації фосфогіпсу, як вторинної гіпсової сировини є його використання у виробництві гіпсових в'язучих матеріалів і виробів на їх основі.

**Гіпсові в'язучі, отримані** після випалу фосфогіпсу в теплових апаратах є низькоякісними, що пояснюється його високою водопотребою: 90-120% води, обумовленою підвищеною пористістю утвореного напівгідрату та наявністю в собі залишків трьох кислот, що погіршують будівельні властивості гіпсового в'язучого.

На сьогодні випробувано декілька технологій отримання гіпсових в'язучих з фосфогіпсу у виробничих умовах, які передбачають попередню його обробку: **1)** відмивання залишків кислот водою; **2)** відмивання кислот у поєднанні з нейтралізацією й осадженням домішок; **3)** термічне розкладання домішок; **4)** введення мінералізуючих і регулюючих добавок перед випалюванням і після нього, що регулюють його кристалізацію[1].

Наведені вище 4 групи технологічних підходів для отримання якісного гіпсового в'язучого із фосфогіпсу містять в собі значні технічні та економічні недоліки. У зв'язку з цим фірмою **Knauf** розроблені 3 основних технологічних схеми переробки фосфогіпсу: за першою схемою фосфогіпс промивають і флотують, відділяючи від нього тверді і водорозчинні домішки, а за цим випалюють; друга схема передбачає очищення фосфогіпсу від домішок в ньому при його складі, що містить в собі 1-2 частини ангідриту та до 3 частин напівгідрату промиванням і флотуванням; за третьою схемою, коли фосфогіпс є напівгідратом сульфату кальцію, його гранулюють з подальшим випалом і помелом[1].

**Литовським НДІ** будівництва й архітектури [1] розроблена і опрацьована спрощена технологія отримання будівельного гіпсу із фосфогіпсу, сутність якої полягає у нейтралізації кислих залишків фосфогіпсу вапном у рідкій пульпі для перетворення активних форм фосфатів у важкорозчинні сполуки

типу гідроксилапатиту. За цим нейтралізований фосфогіпс фільтрується до вологості 20-30%, висушується і випаюється у гіпсоварильному котлі з отримання будівельного гіпсу Г-5, Г-6, що має нормальну густоту 60-70%, початком тужавлення 6-12 хв. та кінцем тужавлення 10-20 хв.

Із появою за останні 20 років на Україні дуже ефективних пластифікаторів поліакрилатного і полікарбоксилатного типу розроблено спрощену технологію отримання гіпсового в'язучого із відвального фосфогіпсу[4], що тривалий час зберігався у відвалах та містить в собі в декілька разів меншу кількість розчинних фосфатів і не потребує відмивання. Тому вилежаний у відвалах фосфогіпс змішують з 2-3 % негашеного вапна, перемішують з водою у бігунах що призводить до повної нейтралізації кислотних залишків у ньому.

За цим нейтралізований фосфогіпс випаюють при 140-170<sup>0</sup>С у сушильному барабані чи гіпсоварильному котлі, додають до нього 0,5-0,6% полікарбоксилатного чи поліакрилатного пластифікатора, замішують з водою і отримують гіпсове в'язуче, що задовольняє вимоги держстандарту.

На кафедрі ТБВіМ НУВГП в 2016 р. розроблений спосіб виготовлення фосфогіпсового в'язучого із фосфогіпсу[5], сутність якого полягає в нейтралізації фосфогіпсу-дигідрату, сушінні, випалі, помелі, введенні суперпластифікатора. Нейтралізацію здійснюють шляхом змішування фосфогіпсу-дигідрату із портландцементом у кількості 3-6% від маси сухого фосфогіпсу, що вводиться у вигляді 0,5-0,8% водної суспензії, перемішування фосфогіпсу-дигідрату із водною суспензією портландцементу до сушіння і помел в'язучого після випалу здійснюють у бігунах. Введення суперпластифікатора полікарбоксилатного чи поліакрилатного типу у кількості 0,3-0,5% за масою проводять при замішуванні отриманого після помелу в'язучого з водою.

**Метою лабораторних досліджень** було визначення технологічних параметрів виготовлення гіпсового в'язучого марок ГВФ-2-ГВФ-7 із Вінницького фосфогіпсу, а також їх оптимальних значень з точки зору економіки виробництва.

Згідно поставленої мети наукових досліджень вирішували наступні задачі.

**1.** Визначали дослідним шляхом найкращу температуру нейтралізації фосфогіпсу разом із 5...6% портландцементу типу ПЦ – I – 500.

**2.** Вишукували оптимальну температуру варіння нейтралізованої суміші фосфогіпсу із 5...6% портландцементу типу ПЦ – I – 500: 140 <sup>0</sup>С, 160 <sup>0</sup>С та 180 <sup>0</sup>С у гіпсоварильному лабораторному котлі та у сушильній шафі.

**3.** Використовуючи технологію ВНВ (СССР – 1986 р.), здійснювали сумісні помели звареного гіпсового в'язучого із Вінницького фосфогіпсу разом із сухим суперпластифікатором КДіЦ фірми «Терміт» м. Рівне у фарфоровому лабораторному млині.

4. Випробовували отримані гіпсові в'яжучі на розплив конуса за віскозиметром Суттарда, виготовляли гіпсові балки із гіпсового тіста нормальної густоти розміром 40x40x160 мм та визначали їх марку у віці 2-х годин, 1 доби, 3 дів, 7 та 14 дів твердіння на повітрі при температурі  $20 \pm 3$  °С.

Для систематичного вивчення дії відносно дешевої пластифікуючої добавки КДіЦ фірми «Герміт» (м. Рівне) за технологією ВНВ (в'яжучих низької водопотреби) та розробленого способу виготовлення гіпсового в'яжучого із фосфогіпсу були складені умови планування експерименту, які наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Умови планування експерименту

Технологічні фактори		Рівні варіювання			Інтервал варіювання
натуральні	кодов.	-1	0	+1	
1. Кількість добавки КДіЦ, % від маси ГВФ	$X_1$	0,3	0,4	0,5	0,1
2. Тривалість помелу – $\tau$ , хв.	$X_2$	20	40	60	20

Згідно розробленого винаходу[5], Вінницький фосфогіпс ВО «Хімпром» змішували на бігунах мокрого помелу із портландцементом ПЦ-I-500 у кількості 5...6% від маси фосфогіпсу на протязі 25...30 хвилин, доводячи його вологість до 20-25%, що забезпечувало початок тужавлення портландцементу. За цим виконували сушіння суміші у сушильній шафі при температурі 80...90 °С на протязі 2-х годин, що прискорювало процес закінчення початку тужавлення ПЦ-I-500 та частково закінчення кінця тужавлення цементу із одночасною нейтралізацією трьох кислотних залишків у фосфогіпсі. Після цього нейтралізовану суміш фосфогіпсу і ПЦ-I-500 випалювали у сушильній шафі 3 години при температурі 160...180 °С, охолоджували до температури  $20 \pm 3$  °С та розмелювали у фарфоровому млині із пластифікатором КДіЦ у кількості 0,3; 0,4 та 0,5 % від маси гіпсового в'яжучого із фосфогіпсу, варіюючи тривалість помелу: 20 хв.; 40 хв. та 60 хв., отримуючи різну тонину помелу гіпсового в'яжучого згідно класичної теорії і практики ВНВ.

Для мінімізації кількості дослідів була застосована матриця двохфакторного експерименту, що наведена в таблиці 2, досліди якої були виконані відповідно до ДСТУ БВ.2.7-4-93.

Таблиця 2

Матриця планування експерименту

№№ точок	Матриця планування		Натуральні технологічні фактори	
	Кодовані техн. фактори		КДіЦ, % від ГВФ ( $X_1$ )	Тривалість помелу, $\tau$ , хв. ( $X_2$ )
	$X_1$	$X_2$		
1	2	3	4	5
1	+1	+1	0,5	60

1	2	3	4	5
2	+1	-1	0,5	20
3	-1	+1	0,3	60
4	-1	-1	0,3	20
5	+1	0	0,5	40
6	-1	0	0,3	40
7	0	+1	0,4	20
8	0	-1	0,4	40
9	0	0	0,4	40
10	0	0	0,4	40
11	0	0	0,4	40

Після практичної реалізації матриці планування експерименту (табл.3) в лабораторних умовах отримані фактичні результати виготовлення гіпсових в'язучих за технологією ВНВ та розробленим способом отримання гіпсового в'язучого із Вінницького фосфогіпсу ВО «Хімпром», що наведені в табл. 3.

На підставі фактичних даних здійсненого експерименту – табл. 3 та спеціальних програм кафедри ТБВіМ були побудовані повноквадратичні регресійні рівняння міцності при стиску і міцності при вигині зразків гіпсових балок у віці 2-х годин твердіння на повітрі при температурі  $20 \pm 3$  °С та міцності їх при стиску у віці однієї доби твердіння на повітрі при тій же температурі:

$$f_{ст}^{2год} = 3,16 - 0,15 \cdot X_1 + 1,18 \cdot X_2 - 0,55 \cdot X_1^2 + 1,05 \cdot X_2^2 - 0,35 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (1)$$

$$f_{зг}^{2год} = 2,16 - 0,07 \cdot X_1 + 0,22 \cdot X_2 - 0,26 \cdot X_1^2 + 0,39 \cdot X_2^2 - 0,18 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (2)$$

$$f_{ст}^{1д} = 7,86 + 0,85 \cdot X_1 + 1,32 \cdot X_2 - 1,79 \cdot X_1^2 + 1,91 \cdot X_2^2 - 1,10 \cdot X_1 \cdot X_2; \quad (3)$$

На основі наведених вище рівнянь (1), (2), (3), та при допомозі їх комп'ютерної обробки отримана множина технологічних варіантів виготовлення марок гіпсового в'язучого із Вінницького фосфогіпсу, серед яких вишукані економічно доцільні, що представлені в табл. 4.

Таблиця 4

## Економічні варіанти гіпсового в'язучого із Вінницького фосфогіпсу

Марка ГВФ	технологічні фактори			вихідні параметри			
	X <sub>1</sub> - КДіЦ, % від ГВФ	X <sub>2</sub> - тривалість помелу, τ, хв.	В/Г	Залишок на ситі 0,2 мм, %	f <sub>зг.</sub> 2 год., МПА	f <sub>ст.</sub> 2 год., МПА	f <sub>ст.</sub> 1 доба, МПА
ГВФ-2	0,3	20	0,45	2,0	1,2	2,0	5,0
ГВФ-3	0,3	42	0,35	1,0	1,8	3,0	5,3
ГВФ-4	0,3	52	0,35	0,5	2,0	4,0	7,5
ГВФ-5	0,3	57	0,36	0,0	2,5	5,0	8,0
ГВФ-6	0,3	60	0,35	0,0	3,0	6,0	8,4
ГВФ-7	0,4	20	0,35	2,0	3,5	7,0	8,2

Таблиця 3

Кінетика твердіння (міцності) гіпсового в'язучого із фосфогіпсу ВО  
«Хімпром» м. Вінниця

Точки плану	Натуральні технол. фактори		Вихідні параметри									
	КДіЦ, % від ГВФ	Трив. помелу, т, хв.	Залишок на ситі 0,2 мм, %	В/Г	РС, мм	f <sub>зг.</sub> 2 год., МПа	f <sub>ст.</sub> 2 год., МПа	f <sub>ст.</sub> 1доба, МПа	f <sub>ст.</sub> 3 діб, МПа	f <sub>ст.</sub> 7 діб, МПа	f <sub>ст.</sub> 14 діб, МПа	f <sub>ст.</sub> МПа в сухому стані
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0,5	60	0,0	0,40	≥180	1,7	2,7	5,6	6,0	6,6	11,6	7,6
2	0,5	20	2,0	0,35	≥175	1,7	1,8	5,0	7,0	10,0	16,2	6,6
3	0,3	60	0,0	0,35	≥175	2,7	5,1	10,1	14,8	17,8	19,6	12,0
4	0,3	20	2,0	0,45	≥180	2,0	2,8	5,1	6,3	7,8	11,3	6,9
5	0,5	40	1,0	0,35	≥180	2,9	4,2	5,1	5,3	5,6	10,7	6,0
6	0,3	40	1,0	0,45	≥175	2,0	2,5	4,3	6,2	8,0	11,6	5,7
7	0,4	60	2,0	0,35	≥180	3,4	6,5	11,8	12,5	13,1	15,4	9,6
8	0,4	20	1,0	0,40	≥180	2,8	3,4	11,7	11,9	12,2	13,2	5,9
9	0,4	40	1,0	0,35	≥180	1,8	2,5	5,7	6,5	7,9	15,1	4,5
10	0,4	40	1,0	0,35	≥180	1,7	2,3	5,8	6,4	7,9	15,2	4,6
11	0,4	40	1,0	0,35	≥180	1,9	2,4	5,9	6,5	7,9	15,0	4,4

**Висновки**

1. Виконані дослідження показали можливість застосування відвального дуже кислого фосфогіпсу ВО «Хімпром» як сировини для отримання будівельного гіпсу.

2. Таким чином, згідно таблиці 4 практично отримані гіпсові в'язучі із Вінницького фосфогіпсу марок ГВФ-2, ГВФ-3, ГВФ-4, ГВФ-5, ГВФ-6 та ГВФ-7 (відповідно ДСТУ БВ.2.7-4-93) при застосуванні сумісного помелу звареного фосфогіпсового в'язучого за винайденим способом із пластифікатором КДіЦ фірми Терміт (м. Рівне) як найдешевшим із всіх відомих на теперішній час.

1. Доркін Л.Й., Дворкін О.Л., Пушкарьова К.К., та інші. Використання техногенних продуктів у будівництві: Навчальний посібник. - Рівне: НУВГП, 2009. – 339 с.

2. Доркін Л.Й., Дворкін О.Л., Мироненко А.В., та інші. Модифіковані гіпсові і сульфатно-шлакові в'язучі та матеріали на їх основі: Монографія. - Рівне: НУВГП, 2011. – 180 с.

3. Рунова Р.В., Доркін Л.Й., Дворкін О.Л., та інші. В'язучі речовини: Підручник. – К.: Основа, 2012. – 448 с.

4. Дворкін Л. Й., Мироненко А.В., Шестаков В.Л. та інші. Спосіб виготовлення фосфогіпсового в'язучого. Патент України на корисну модель, №28055 від 26.11.2007 р., Бюл. №19.

5. Дворкін Л.Й., Іщук О.О., Вовк О.О., Сівук О.А. Спосіб виготовлення фосфогіпсового в'язучого із фосфогіпсу. Патент України на корисну модель, №114682 від 10.03.2017 р., Бюл. №5.