

БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ТА ВИРОБИ

УДК 541.11

ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОФОСФАТНИХ ЦЕМЕНТІВ ІЗ ЗАБАЛАНСОВИХ ФОСФАТНИХ РУД І ВИКОРИСТАННЯ ЇХ В АТОМНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ

Д. І. Крикливий, Є. П. Десян, Р. Д. Крикливий

Наведені результати одержання високофосфатних цементів із забалансових фосфатних руд. В режимі клінкероутворення наявний ангідрид фосфорної кислоти з оксидом кальцію утворює висококоординовані фосфатні солі, які спричиняють ретроградацію цементів. Високофосфатні цементи можуть бути використані в атомній енергетиці для будівництва шахт укриття.

Наведены результаты получения высокофосфатных цементов из забалансовых фосфатных руд. В режиме клинкерообразования наявний ангидрид фосфорной кислоты с оксидом кальция образует высококоординированные фосфатные соли, которые способствуют ретроградации цементов. Высокофосфатные цементы могут быть использованы в атомной энергетике при строительстве шахт укрития.

Results of reception highly phosphates cements from phosphates ores are induced. In a mode formations of a clinker are anhydride of phosphoric acid with calcium oxide forms highly coordinate phosphates salts which retrogradation of cements promote. Cements with the raised content of phosphorus can be used in atomic engineering at building of mines of shelter.

Вступ

На Україні за останній час відкриті значні поклади фосфатних руд [1]. Більшість цих родовищ (за вмістом P_2O_5 менше 21 %) відносять до забалансових фосфатних руд і вміщують 5-10 % P_2O_5 та різного типу домішки SiO_2 , $CaCO_3$ глинистих матеріалів. При збагаченні таких руд можна збільшити вміст P_2O_5 до 21 %. При збагаченні відмивається в основному діоксид силіцію (глауконіт) і поряд зі збільшенням вмісту P_2O_5 зростає і вміст $CaCO_3$. Така сировина не може перероблятися традиційними електротермічним та екстракційним методами. Ми провели дослідження щодо використання висококарбонатних фосфоритів для одержання цементу з підвищеним вмістом P_2O_5 . Такий цемент доцільно використовувати на атомних електростанціях для будівництва шахт укриття. Нижче наведені результати проведених досліджень.

Основна частина

Згідно з існуючими вимогами до цементу вміст P_2O_5 до 2,5 % покращує їх якість [2]. Збільшення ж вмісту P_2O_5 веде до ретроградації цементного клінкеру і погіршення в'язучих властивостей цементу. Ми дослідили вплив $CaCO_3$ на властивості системи $CaO - P_2O_5$ в залежності від температури термообробки. Для досліджень впливу $CaCO_3$ на властивості фосфату до $Ca_3(PO_4)_2$ вводили добавки $CaCO_3$ і шихту піддавали газовідновній обробці. Дослідження проводились при температурі 1300 °С. Як відновне середовище використовували природний газ із вмістом CH_4 97 %. Як показали результати досліджень (рис. 1) із збільшенням тривалості процесу спостерігається сповільнення хімічного перетворення. При цьому введення кальцій карбонату в склад фосфатної шихти зумовлює зменшення виходу фосфору. При співвідношенні 1:3 відновний процес практично припиняється. Незначне відновлення, що спостерігалось в дослідженнях, можна віднести до

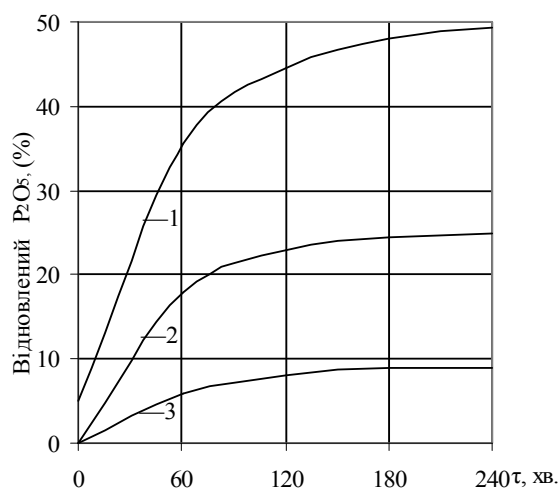


Рис. 1. Вплив тривалості процесу на відновлення $Ca_3(PO_4)_2$ в шихтах: ($t=1300^0$)

- 1 — чистий $Ca_3(PO_4)_2$,
- 2 — $Ca_3(PO_4)_2 + CaCO_3$,
- 3 — $Ca_3(PO_4)_2 + 2CaCO_3$

нерівномірності розподілу компонентів в об'ємі шихти. При відновленні чистого $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і всіх шихт з CaCO_3 спостерігалась закономірна залежність зміни співвідношення $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$. При співвідношенні 6:1 процес практично припиняється. Одержані результати досліджень вказують на високу реакційну здатність фосфорного ангідриду. Фосфорний ангідрид може бути виділений при розкладі мета- ($\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) чи пірофосфату ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) кальцію [3, 4] з утворенням в конденсованій фазі висококонденсованих фосфатів. Фосфорний ангідрид надзвичайно реакційно активний компонент. І активність його зростає з підвищенням температури. Взаємодія CaO і P_2O_5 розпочинається в межах $500\text{ }^\circ\text{C}$ [5] з утворенням залежно від температурного режиму конденсованих фосфатів різного ступеня полімерізації. При $1300\text{ }^\circ\text{C}$ P_4O_{10} зв'язується не тільки з кальцій оксидом, фосфорний ангідрид розкисляє силікат кальцію утворюючи конденсовані фосфати і діоксид кремнію, який при надлишку фосфорного ангідриду утворює силікофосфати. Досліди наведені в таблиці 1 проводили при температурах $800 - 1300\text{ }^\circ\text{C}$ у кварцових реакторах діаметром 20 мм. Наважка матеріалу розміщувалась між азбестовими тампонами. Фосфорний ангідрид розміщувався у відростку холодного кінця реактора, звідки переганявся нагріванням відростка пальником і пропускався через реакційну зону током азоту.

Таблиця 1

Мольне співвідношення компонентів в продуктах взаємодії P_4O_{10} з CaSiO_3 і SiO_2

Склад шихти	t, °C	Мольне співвідношення		
		SiO_2	CaO	P_4O_{10}
SiO_2	1300	1,0	-	0,1
CaSiO_3	800	1,2	1,2	1,0
	900	1,4	1,4	1,0
	1100	1,7	1,7	1,0
	1300	2,2	2,7	1,0

Як показали результати проведених досліджень фосфорний ангідрид витісняє ангідрид силікатної кислоти із кальцій силікату. При $1300\text{ }^\circ\text{C}$ зв'язана кількість P_4O_{10} переважає теоретично необхідну на утворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Із зменшенням температури ступінь поглинання P_4O_{10} значно зростає. При $1300\text{ }^\circ\text{C}$ навіть SiO_2 взаємодіє з фосфорним ангідридом з утворенням силікофосфату.

Фосфорний ангідрид при температурах вище $1300\text{ }^\circ\text{C}$ легко взаємодіє з алюмосилікатами, наприклад азбестом, утворюючи різного типу конденсовані фосфати. До $3000\text{ }^\circ\text{C}$ P_4O_{10} не може бути витіснений із трикальційфосфату ні SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 і іншими термічно стійкими оксидами кислотного чи амфотерного характеру [6]. Ця особливість фосфорного ангідриду і зумовлює негативний вплив на якість цементу при наявності в його шихті більше 2,5%. Одержання клінкеру відбувається в режимі температур $1500-1600\text{ }^\circ\text{C}$. При цій температурі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ може розкисляти дво і трикальцієві силікати за рівняннями:

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 + \text{CaSiO}_3$$

$$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_3\text{SiO}_5 \rightarrow 2\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 + \text{CaSiO}_3$$

$$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ca}_5\text{P}_2\text{O}_{10} + \text{CaSiO}_3$$

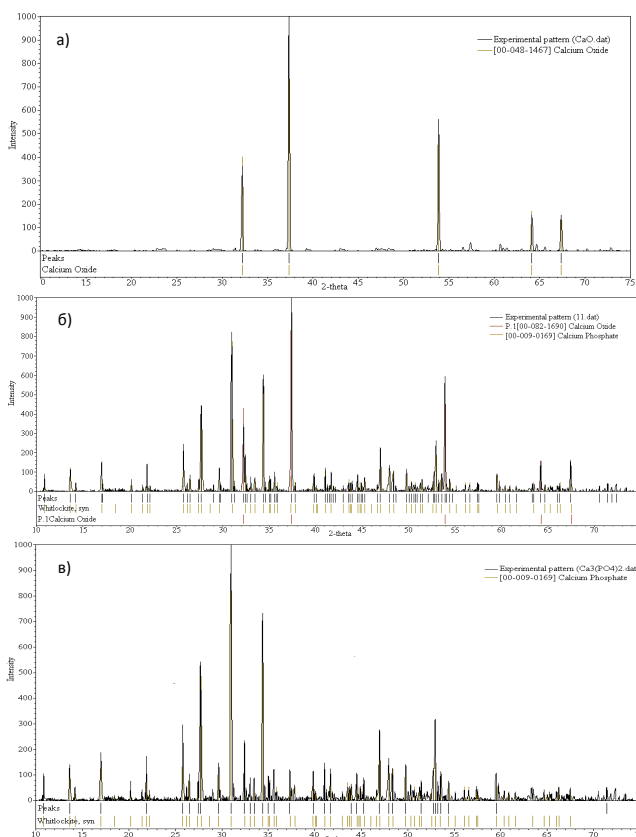
$$\text{Ca}_5\text{P}_2\text{O}_{10} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Ca}_6\text{P}_2\text{O}_{11} + \text{CaSiO}_3$$


Рис. 2. Дифрактограми продуктів термічної обробки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і його сумішей з CaCO_3 : а) – розкладу CaCO_3 , б) – відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном ($\tau = 180\text{ хв}$, $t = 1300\text{ }^\circ\text{C}$), в) – відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaCO}_3$ ($\tau = 180\text{ хв}$, $t = 1300\text{ }^\circ\text{C}$). (ДРОН 3М, випромінювання $\text{CuK}\alpha$, $U = 40\text{ kV}$, $I = 30\text{ mA}$, $\Delta 2\theta = 0,04^\circ$)

Таким чином відбувається ретроградація цементного клінкеру і погіршується якість цементу через зменшення його в складі вмісту дво та трикальцієвих силікатів.

Для усунення цього недоліку цементний клінкер повинен вміщувати в своєму складі підвищену кількість CaCO_3 . Вміст карбонату кальцію в цементному клінкері повинен забезпечувати утворення трьох або двох кальцієвих силікатів та гекса- чи пентафосфатів, існування яких нами підтверджено теоретичним та експериментальним шляхами [7].

В режимі відновлення трикальційфосфату у присутності CaCO_3 до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ тверда фаза вміщує вільний кальцій оксид, це підтверджено нашими рентгенофазовими дослідженнями рис. 2. Для одержання високоординованих фосфатних сполук тетра-, пента-, чи гексафосфатів кальцію необхідний температурний режим вище $1300\text{ }^\circ\text{C}$ – режим утворення цементного клінкеру.

Підсумовуючи результати одержаних досліджень доцільно було б розглянути використання високофосфатних систем для локалізації високотемпературних джерел, в тому числі і аварій на атомних реакторах.

У випадку аварій на атомних електростанціях реактори повинні занурюватись в шахти з підвищеним вмістом фосфатних систем. В цьому випадку температурний режим процесу буде зменшуватись через використання енергії на розклад фосфату та його відновлення. Наявні оксиди урану та його аналогів будуть розбавлені фосфатною системою. Таким чином радіоактивний розпад буде сповільненим і потужність реактора локалізована. Отже, високофосфатні в'язучі – цементи – необхідно використовувати для будівництва захисних споруд на атомних електростанціях.

Висновки

Проведені дослідження системи $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CH}_4 - \text{CaCO}_3$ вказують на існування високоординованих фосфатних систем. Підвищення вмісту P_2O_5 в цементному клінкері більше 2,5 % веде до ретроградації цементного клінкеру. Це негативне явище усувається за рахунок додаткового введення в склад клінкера CaCO_3 . Результати досліджень показали на можливість використання висококарбонатних фосфоритів в технології одержання в'язучих речовин – цементів. При цьому одержання високофосфатних цементних клінкерів можливе з двосторонніми підходами. Одним з них є використання відновлених систем $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CH}_4$. Для одержання цементного клінкеру можуть бути використаними і системи $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaCO}_3$. Враховуючи високу реакційну здатність фосфорного ангідриду відносно основних, кислотних та амфотерних оксидів, високофосфатні цементи можуть бути використані в атомній енергетиці для будівництва шахт укриття атомних реакторів.

Використана література

1. Повх І. В. Кон'юнктура світового ринку сировини для виробництва міндобриव / І. В. Повх, Т. І. Повх // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С. 3-5.
2. Ершов Л. Д. Быстротвердеющие цементы. – Киев: Гостехиздат УССР, 1956. – 243 с.
3. Климович А. И. Восстановление фосфатов природным метаном: Автореф. канд. дис. Л., 1959. – 24 с.
4. Климович А. И. Механизм восстановления фосфатов кальция газообразными восстановителями / А. И. Климович, В. П. Дубровский, Д. И. Крикливый // Химическая промышленность. № 8. – 1971. – С. 590-593.
5. Дзюба Е. Д., Печковский В. В., Соколов М. Т., Валукевич Л. П. – ЖПХ, 1977, т. 50, вып. 5, с. 961-965.
6. Климович А. И. / А. И. Климович, Д. И. Крикливый // Химическая промышленность. – № 12. – 1973. – С. 907-909.
7. Крикливый Р. Д. Дослідження впливу кальцій карбонату на відновлення трикальційфосфату / Р. Д. Крикливий, Є. П. Делян // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного університету. Технічні науки. № 2 (10). – 2008. – С. 46-48.

Крикливий Дмитро Ізотович – д.т.н., професор кафедри хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.

Крикливий Ростислав Дмитрович – асистент кафедри хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.

Делян Євген Петрович – здобувач кафедри хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.