

Особливості використання фосфогіпсу для виготовлення будівельних матеріалів

Олександр Терещенко

*Вінницький національний технічний університет
м. Вінниця, Україна*

I. ВСТУП

Розвиток будівництва індивідуального житла в сучасних ринкових умовах висуває перед промисловістю будівельних матеріалів необхідність розробки та впровадження нових ефективних стінових матеріалів. Зниження собівартості таких матеріалів для потреб індивідуального малоповерхового будівництва можливе за рахунок використання низькомарочних в'язучих, виготовлених з використанням техногенної сировини. Серед широкого спектру промислових відходів, які можливо використовувати в значній кількості при виробництві будівельних матеріалів, значну увагу привертають до себе відходи хімічної промисловості, зокрема фосфогіпси.

II. АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ

Фосфогіпс вивчався, як сировина для отримання гіпсового в'язучого, а також при виготовленні цементу як добавка для регулювання термінів тужавіння цементного тіста. Однак через те, що фосфогіпс без спеціальної підготовки (висушування та брикетування) неможливо використати з технологічної точки зору, такий спосіб утилізації знайшов використання лише в тих країнах, які не мають природного гіпсового каменю. Так в Японії, весь фосфогіпс використовується в цементній промисловості.

В своїх дослідженнях авторами [1-3] було встановлено, що фосфогіпс у своєму складі містить залишки фосфорної і сірчаної кислоти, розчини солей – монокальційфосфату, дикальційфосфату і інші домішки, які сповільнюють твердіння, тужавіння і знижують міцність цементних в'язучих. Виділення фтористих газів при тепловій обробці ускладнює технологію використання не очищеного фосфогіпсу [4-5]. Підвищена кислотність сировинного матеріалу приводить до корозії обладнання [6-7]. Новостворені сульфати натрію, калію та кальцію мають тенденцію виділятися на поверхню виробів при їх висиханні, у вигляді висолів [8-9].

III. ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Фосфогіпсові відходи є побічним продуктом при виробництві фосфорної кислоти екстракційним способом. В залежності від температурно-концентраційних умов розкладання фосфатної сировини тверда фаза сульфату кальцію може бути представлена однією з трьох форм: дигідратом, напівгідратом або ангідритом. Фосфогіпсові відходи можна віднести до гіпсової сировини, оскільки вони на 80-95% складаються з сульфату кальцію. Хімічний склад фосфогіпсу Вінницького ВО "Хімпром" наведено в табл.1.

Використання не очищеного фосфогіпсу суттєво ускладнює отримання будівельних виробів із задовільними властивостями. Одним із способів очищення фосфогіпсу є його відмивання. Для цього потрібно, як мінімум чотирьох кратний по відношенню до фосфогіпсу об'єм води. Відмивання фосфогіпсової сировини вимагає додаткових затрат та приводить до нових видів відходів – кислих стоків, які також необхідно утилізувати. При відмивці фосфогіпсу водою доцільно використовувати дефлокуючі добавки, які зменшують кількість води для промивання.

Таблиця 1 – Хімічний склад фосфогіпсів ВО "Хімпром" м. Вінниця

Основні компоненти	Вміст, % по масі	
	Фосфогіпс-дигідрат	Фосфогіпс-ангідрит
P2O5 (загальне)	0,5 - 1,5	1,2-2,15
P2O5 (водорозчинне)	0,1-0,7	0,5 -1,6
CaO	22-23	31-33
SO3	38-39	52-56
R2O3.(R=Fe+Al)	0,1-0,3	0,2-0,5
F	0,1-0,2	0,9-1,2
Вода гігроскопічна	21-29	18-22
Вода кристалогідратна	19-21	0,7 -1,2

Перед використанням фосфогіпсу потрібно вилучити або нейтралізувати шкідливі домішки та зменшити концентрацію кислотних залишків. Нейтралізувати кислі залишки можна негашеним вапном. Кількість вапна підбирається з розрахунку витрат на нейтралізацію фосфогіпсу та додатково для підтримки високолузжого середовища. Вапно вступаючи у взаємодію з H_3PO_4 , $CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, H_2SiF_6 і HF , утворює не розчинні з'єднання $Ca^3(HPO_4)F$, $Ca_5(HPO_4)OH$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaSiF_6$, і CaF_2 [10-12]. Однак така технологія передбачає використання високо енергоємної речовини - будівельного вапна лише для нейтралізації кислотних та шкідливих залишків.

Автори в своїх роботах [13-14] запропонували більш ефективну технологію переробки фосфогіпсових відходів шляхом нейтралізації залишків кислот золою винесення з її одночасною механо-хімічною активацією (рис.1). Під час активації золи винесення відбувається руйнування її скловидної оболонки, при цьому вивільняються активні частинки кремнезему та глинозему. Недоліком такої технології є отримання низькомарочних виробів.

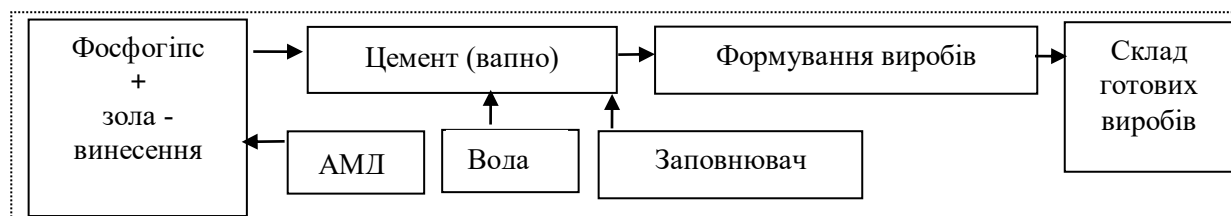


Рисунок 1 – Схема отримання невипалених виробів з використанням активної мінеральної добавки.

Такий метод активації сприяє більш повній руйнації оболонки золи-винос. Проведені рентгенофазові дослідження фосфозолоцементних зразків вказують на наявність у їх складі негідратованих клінкерних мінералів C_3S – лінії з міжплощинними відстанями, $d/n = 3,02$; $2,77$; $2,75$ $2,18$; $1,76$; $1,45$ А і C_2S - лінії з $d/n = 2,77$; $2,18$; $1,97$ $1,76$; $1,45$ А ; $Ca(OH)_2$ - лінії з $d/n = 4,90$; $3,10$; $2,62$ $1,92$ А; $CaCO_3$ - лінії з $d/n = 1,82$ А; кварцу - лінії $d/n = 3,34$ А . Також простежуються лінії, характерні для гідратних новоутворень – низькоосновних гідросилікатів кальцію (CSH) - $d/n = 3,08$ А [15-17]. В золоцементних зразках з добавкою 30% мас. активізованої золи з'являються комплексні алюміній-залізогідросульфівміщуючі сполуки кальцію, для яких характерні лінії з $d/n = 2,45$; $3,07$; $4,22$; $7,62$ А. Наявність таких новоутворень у складі золоцементних зразків можна пояснити тим, що під час хімічної активації золи-виносу утворюються сульфати алюмінію та заліза. Рентгенофазові дослідження, диференційно-термічні аналізи (ДТА) теж підтвердили наявність таких солей і можливість їхньої участі у процесах гідратаційного тверднення цементу.

IV. ВИСНОВКИ

Найприоритетним напрямком утилізації фосфогіпсів відходів є використання їх у виробництві будівельних матеріалів. Це обумовлюється двома критеріями: по-перше, фосфогіпсові відходи можна віднести до гіпсової сировини, оскільки вони на 80-95% складаються з сульфату кальцію; по-друге, будівельна індустрія є однією з найматеріалоємніших галузей народного господарства і може споживати фосфогіпсові відходи в значних обсягах.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Sokolovskaya O. Scientific foundations of modern engineering / Sokolovskaya O., Ovsiannykova L. Stetsiuk V., etc.. – International Science Group. – Boston: Primedia e Launch, 2020. – 528 p.
- [2] Березюк, О. В. Фосфогіпсозолоцементні та металофосфатні в'язучі з використанням відходів виробництва. Київський національний університет будівництва і архітектури, 2011
- [3] Лемішко, К. К., М. Ю. Стаднійчук, and М. С. Лемешев. "Використання промислових відходів енергетичної та хімічної галузі в технології виготовлення будівельних виробів." (2019).
- [4] Hnes L. Theoretical aspects of modern engineering / Hnes L., Kunytskyi S., Medvid S., etc. – International Science Group. – Boston : Primedia eLaunch, 2020. – 356 p.
- [5] Христич, О. В., & Лемішко, К. К. (2019). Екологічно ефективні будівельні матеріали для теплодернізації будівель. Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві, 27(2), 52-61.
- [6] Khrystych, O. "Technological parameters of the radiationresistant concrete production." Scientific Works of Vinnytsia National Technical University 1 (2020).
- [7] Сердюк, В. Р., et al. "Пути использования дисперсных металлических шламов." (2004).
- [8] Лемешев, М. С. Особливості використання промислових відходів Вінниччини. Академія технічних наук України, 2019.
- [9] Лемішко, К. К. Жаростійке в'язуче з використанням відходів промисловості. Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля Національного університету цивільного захисту України, 2019.
- [10] Лемешев М. С. Особливості використання промислових техногенних відходів в галузі будівельних матеріалів / М. С. Лемешев, К. К. Сівак, М. Ю. Стаднійчук // Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві. – 2020. – № 2.
- [11] Христич, О. В., Черпаха, Д. В. (2019). Радіозахисний металоенасичений бетон поліфункціонального призначення. Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві. № 2: 37-45.
- [12] Stadniychuk, M. Composite materials based on man-made waste. ВНТУ, 2021.
- [13] Лемешев, М. С. "В'язуче на основі промислових відходів." Научные исследования и их практическое применение: материалы международной научно-практической Интернет-конференции, 10-17 октября 2017 г.. Сборник научных трудов SWorld, 2017.
- [14] Лемішко, К. К. Енергоефективні сучасні матеріали на основі промислових відходів. Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя, 2020.