

УДК 691.311

Поліщук-Герасимчук Т. О., к.т.н., ст. викладач (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

ФОСФОГІПС-ДИГІДРАТ ЯК СИРОВИННИЙ ПОТЕНЦІАЛ В ТЕХНОЛОГІЇ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН У КОНЦЕПТІ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

У статті показано результати використання відходу хімічної промисловості фосфогіпсу-дигідрату в якості вторинної сировини для виготовлення гіпсових в'язучих речовин як перспективного напрямку екологічного та економічного сталого розвитку України.

Ключові слова: охорона навколишнього середовища, відходи виробництва, фосфогіпс-дигідрат, фосфогіпсові в'язучі, вапно негашене, суперпластифікатор Melflux.

Актуальними проблемами розвитку будівельного комплексу є зменшення енергоємності виробництва матеріалів та виробів, покращення їх технічних властивостей та підвищення рівня охорони навколишнього природного середовища. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є застосування техногенної вторинної сировини, зокрема відходів хімічної промисловості.

Відомо, що фосфогіпс є одним з найбільш багатотоннажних і обтяжливих відходів виробництва мінеральних добрив. Україна, Росія, США, Китай, Японія, Німеччина, Франція, Швеція, Австрія, Литва, Бельгія, Польща, Туніс та інші країни світу мають в своєму географічному ландшафті «фосфогіпсові гори».

Адже в результаті багаторічного виробництва мінеральних добрив вітчизняні та закордонні хімічні підприємства постали перед низкою супутніх проблем, а саме:

1. Зберігання фосфогіпсу.
2. Значні площі відвалів фосфогіпсу.
3. Екологічна небезпека.

Відповідно до Законів України [1, 2] та інших нормативно-правових актів, які є основою охорони навколишнього природного середовища, передбачено забезпечення екологічної безпеки життєдіяльності людей як невід'ємної умови сталого економічного та соціального розвитку України. Як відомо, проблемою сталого розвитку в нашій країні займаються достатньо давно, ще з 1992 року, після Всесвітньої конференції ООН з навколишнього середовища і розвитку в

Ріо-де-Жанейро, в результаті чого створено значний науковий доробок, який заклав підґрунтя новим орієнтирам розвитку країни [3].

Встановлено [4], що негативний вплив фосфогіпсу на природне навколишнє середовище полягає в забрудненні атмосферного повітря, підземних і поверхневих вод, ґрунтово-рослинного покриву шкідливими речовинами, а також в результаті опадів і запилення. Важливо, що при складуванні фосфогіпсу спостерігається виділення фтору: при сухому складуванні – 0,1%, в пилу – 10 г фтору на 1 т фосфогіпсу, приблизно 10% вимивається опадами [4].

Утилізація фосфогіпсу є значною проблемою. Адже безліч підприємств протягом багатьох років не приділяли значної уваги накопиченню відходів у відвалах. Наприклад, у Швеції фосфогіпс викидали в море, тепер з нього будують штучні острови, що дозволяє утилізувати близько 2 млн тонн відходів, а що робити з новоутвореним фосфогіпсом.

Фосфогіпс-дигідрат має найбільше промислове значення з численних відходів, що містять гіпс як сировину для виробництва гіпсових в'язучих. Хімічний склад фосфогіпсу в основному визначається якістю використаної фосфатної сировини, а також способом виробництва екстракційної фосфорної кислоти.

В залежності від температури і концентрації одержаної кислоти, сульфат кальцію виділяється у формі дигідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, напівгидрату $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ або ангідриту CaSO_4 . Фосфогіпс містить до 94% CaSO_4 (в перерахунку на суху речовину), а також у вигляді домішок фосфати, які не розклалися, фосфорну кислоту, оксиди, сполуки строенцію, різні мікрододатки, сполуки фтору.

Перший процес отримання гіпсового β -напівгидратного в'язучого з фосфогіпсу було розроблено ще в 30-ті роки XX століття в Англії [5].

Найбільша кількість фосфогіпсу у виробництві гіпсових в'язучих використовується в Японії (68,4% в рік) [5] та в Західній Європі 24,3% [6].

Незважаючи на велику кількість відомих технологій переробки фосфогіпсу на гіпсові в'язучі, на практиці вони не набули широкого розповсюдження у зв'язку з їх складністю та енергоємністю [7-10].

Фосфогіпсові в'язучі, отримані за відомими технологіями, що передбачають відмивання домішок, нейтралізацію фосфогіпсу вапняним молоком з подальшою фільтрацією, сушінням, випалюванням і т. д., як правило, суттєво дорожчі, ніж гіпсових з природної сировини.

Мета роботи полягала в ефективному застосуванні відходів виробництва фосфорних добрив в технології будівельних матеріалів і під-

вищення міцності фосфогіпсових в'язучих за рахунок використання комплексного модифікатора гіпсових систем, який складеться з негашеного вапна та полікарбоксилатного гіперпластифікатора.

При проведенні досліджень використано такі сировинні матеріали: фосфогіпс-дигідрат ПАТ “Рівнеазот” OSTCHEM, добавку негашеного вапна з вмістом активного СаО – 80% і полікарбоксилатний пластифікатор Melflux 1641 F. При виконанні експерименту застосовано тривірневий типовий двофакторний план [11].

За зовнішнім виглядом фосфогіпс – вологий дрібнодисперсний білий кристалічний порошок. Розмір частинок фосфогіпсу не перевищує 0,2 мм. Результати хімічного аналізу різних проб ФГ зведені в табл. 1.

Таким чином, результати досліджень проб свідчать про те, що відвальный фосфогіпс ПАТ “Рівнеазот” є кондиційним фосфогіпсом і за своїм хімічним складом відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-2-93 “Фосфогіпс рядовий”:

- 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 фторидів (в перерахунку на F), не більше, 0,4%;
- сумарний вміст води не більше, 72%;
- значення сумарної радіоактивності по ЕРН, не більше 370 Бк/кг.

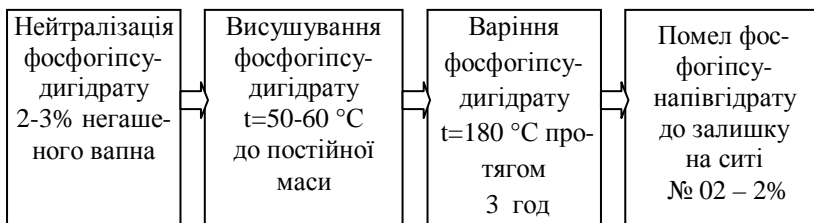
Таблиця 1

Середні результати хімічного аналізу проб фосфогіпсу

№ з/п	Компоненти	Вміст, мас. %
1	Сульфат кальцію	> 97.00
2	P_2O_5	< 0.60
3	P_2O_5 водорозчинний	< 0.01
4	Флуор загальний	< 0.30
5	Флуор водорозчинний	< 0.03

Витримування фосфогіпсу у відвалах сприяє його частковій нейтралізації (табл. 1). Як показали дослідження, після тривалого витримування фосфогіпсу у відвалах РН = 5,5-6,5 в той час, як свіжого РН = 3,5-4,0. Це відкриває можливість отримання в'язучого із фосфогіпсу при нейтралізації його вапном, що суттєво спрощує процес підготовки фосфогіпсу і його дегідратацію в котлах або інших апаратах [2-8].

Технологія виготовлення гіпсового в'язучого з фосфогіпсудигідрату передбачає такі процеси:



При нейтралізації фосфогіпсу з додаванням 2-3% негашеного вапна з наступною термічною обробкою при температурі 170-180 °С і помелом до залишку на ситі № 02 – 2%, можна отримати фосфогіпсові в'язучі з міцністю через 2 години при стандартній консистенції 1,5-2 МПа. Відносно низьке значення міцності фосфогіпсових в'язучих значною мірою визначається його високою водопотребою, яка досягає 85-90%.

Фізико-механічні властивості отриманого фосфогіпсового в'язучого наведено в табл. 2.

Таблиця 2
Фізико-механічні властивості фосфогіпсового в'язучого

№	Вміст вапна, %	Залишок на ситі № 02, %	Терміни тужавіння, хв		Границя міцності 2 год, МПа	
			початок	кінець	згин	стик
1	-	3	3	5	0,9	1,6
2	1	2	4	5	1,2	1,4
3	2	3	4	6	1,1	1,5
4	2,5	2	5	6	1,0	1,3
5	3	4	5	7	1,4	1,5

Враховуючи вище приведені результати досліджень, варто зазначити, що значний інтерес представляє підвищення міцності фосфогіпсових в'язучих із застосуванням добавок-суперпластифікаторів [12]. Як відомо, найбільш ефективними для гіпсових в'язучих є суперпластифікатори меламінового типу (Melment та ін.). Проте вони призводять завичай до збільшення міцності в'язучого не більше ніж в 2 рази.

Експериментальними дослідженнями було встановлено, що в гіпсових системах полікарбоксилатний суперпластифікатор типу Melflux ефективно проявляється при додатковому введенні вапна. При цьому

важливе значення має, як вміст суперпластифікатора, так і його співвідношення за масою з добавкою вапна.

Для визначення оптимального вмісту композиційної добавки на основі полікарбоксилатного пластифікатора Melflux було проведено дослідження з математичним плануванням експерименту. Умови планування та результати експерименту наведено в табл. 3-4.

Статистична обробка отриманих даних дозволила побудувати рівняння регресії:

$$R_{\text{ст}}^{2\text{год}} = 4,61 + 0,33x_1 + 0,31x_2 - 0,10x_1^2 + 0,47x_2^2 - 0,27x_1x_2.$$

Аналіз отриманого рівняння регресії і графічних залежностей (рис. 1-2) показав, що оптимальний вміст поліфункціонального модифікатора CaO+Melflux фосфогіпсових в'язучих знаходиться в межах 2,1-3,7%, при співвідношенні Melflux/CaO = 0,19-0,3. При цьому зі зменшенням сумарного вмісту вапна і добавки Melflux дещо зростає їх оптимальне масове співвідношення.

Таблиця 3

Умови 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

Введення для нейтралізації фосфогіпсу 1,6% негашеного вапна 2 сорту та 0,5% Melflux з водою замішування сприяє підвищенню міцності фосфогіпсового в'язучого в 3 рази – від 1,74 МПа до 5,4 МПа, при цьому водогіпсове відношення зменшується від 0,9 до 0,37-0,42. Застосування добавки Melflux можливе як з водою замішування, так і в процесі помелу. В останньому випадку досягається суттєва інтенсифікація процесу помелу, що запобігає налипанню розмелювального матеріалу на мелючі тіла. Введення Melflux також дозволяє подовжити терміни тужавіння в'язучого. Після висушування міцність зразків з добавкою Melflux збільшується в 1,5-2 рази і досягає більше 10 МПа.

Таблиця 4

Матриця планування експерименту та результати досліджень

№ точки плану	Кодоване значення факторів		Кількість компонентів, %		В/Г	R _{ст} ^{2год} , МПа
	x ₁	x ₂	Melflux	CaO		
1	+1	+1	0,9	2,88	0,37	5,5
2	+1	-1	0,5	1,6	0,42	5,4
3	-1	+1	0,59	3,12	0,42	5,2
4	-1	-1	0,33	1,74	0,5	4,04
5	+1	0	0,7	2,24	0,4	4,84
6	-1	0	0,46	2,43	0,48	4,5
7	0	+1	0,75	3,0	0,39	5,45
8	0	-1	0,42	1,7	0,47	5,85
9	0	0	0,58	2,34	0,42	4,55
10	0	0	0,58	2,34	0,42	4,58
11	0	0	0,58	2,34	0,42	4,56

Таким чином, встановлено, що введення добавки полікарбоксилатного суперпластифікатора типу Melflux в фосфогіпсові в'язучи в поєднанні з вапном сприяє збільшенню його міцності в 2-3 рази і суттєво зменшує водопотребу.

Отже, фосфогіпс-дигідрат є потужним сировинним матеріалом у технології виробництва гіпсових в'язучих. Комплексне використання фосфогіпсу-напівгідрату з негашеним вапном та суперпластифікатором нового покоління типу Melflux забезпечує не лише економію природної сировини і капіталовкладень, пов'язаних з видобуванням гіпсового каменю, а й сприяє охороні природного навколишнього середовища, скорочує витрати на експлуатацію багатотоннажних відвалів.

1. Про охорону навколишнього природного середовища : Закон України від 25 черв. 1991 р. № 1264-ХІІ // Відомості Верховної Ради України. – 1991. – № 42. – Ст. 546. **2.** Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення : Закон України від 24 лют. 1994 р. № 4004-ХІІ // Відомості Верховної Ради України. – 1994. – № 27. – Ст. 218. **3.** Національна парадигма сталого розвитку України / за заг. ред. академіка НАН України, д.т.н., проф., засл. діяча науки і техніки України Б. Є. Патона. – К. : Державна установа "Інститут економіки природокористування та сталого розвитку Національної академії наук України", 2012. – 72 с. **4.** Фосфогіпс и его использование / Иваницкий В. В., Классен П. В., Новиков А. А. и др. – М. : Химия, 1990. – 224 с.

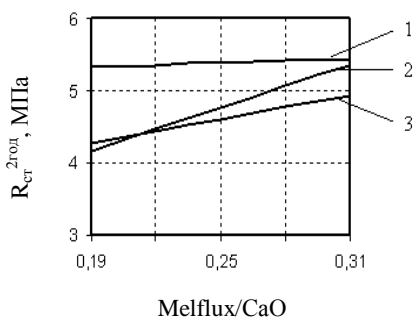


Рис. 1. Залежності міцності при стиску фосфогіпсового в'язучого через 2 год ($R_{ct}^{2год}$, МПа) від вмісту комплексного модифікатора Melflux/ CaO: 1 – CaO+Melflux=3,7 %; 2 – CaO+ Melflux=2,1 %; 3 – CaO+ Melflux=2,9 %

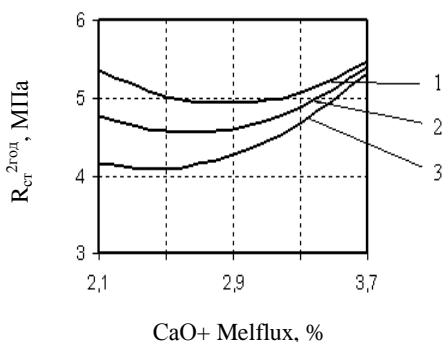


Рис. 2. Залежності міцності при стиску фосфогіпсового в'язучого через 2 год ($R_{ct}^{2год}$, МПа) від вмісту комплексного модифікатора CaO+Melflux (%): 1 – Melflux/CaO= 0,25; 2 – Melflux/CaO =0,2; 3 – Melflux/CaO =0,15

5. Мешеряков Ю. Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов / Ю. Г. Мешеряков. – Санкт-Петербург: Стройиздат, 1982. – 144 с. **6.** Гордашевский П. Ф. Производство гипсовых вяжущих из гипсоносодержащих отходов / П. Ф. Гордашевский, А. В. Долгарев. – М.: Стройиздат, 1983. – 36 с. **7.** Наркевич И. П. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ / И. П. Наркевич, В. В. Печковский. – Москва: Химия, 1984. – 240 с. **8.** Стонис С. Н. Особенности

ти получения строительного гипса из фосфогипса / С. Н. Стонис, А. И. Кукляускас, М. М. Бачаускене // Строительные материалы, 1980. № 2. – 14 с. **9.** Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, И. А. Пашков. – Киев : Вища школа, 1989. – 119 с. **10.** Мещеряков Ю. Г. Технология получения вяжущего из фосфогипса / Ю. Г. Мещеряков, О. И. Иванов, С. А. Опекунов // Строительные материалы, 1992. – № 4. – 9 с. **11.** Рекомендация по применению методов математического планирования эксперимента в технологии бетона. – М. : НИИЖБ, 1982. – 27 с. **12.** Василик П. Г. Поликарбонатные системы в самовыравниющихся составах / П. Г. Василик, И. В. Голубев // Строительные материалы, 2006. – № 3. – 27 с.

Рецензент: д.т.н., профессор Филипчук В. Л. (НУВГП)

Polishchuk-Herasymchuk T. O., Candidate of Engineering, Senior Lecturer (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

DIHYDRATE PHOSPHOGYPSUM AS RAW CAPACITY POTENTIAL IN THE SUSTAINABLE DEVELOPMENT TECHNOLOGY CONCEPTS

The article presents the results of usage the chemical industry waste phosphogypsum-dihydrate as a secondary raw material for the manufacture of gypseous binders as a promising environmental and economic sustainable direction for development of Ukraine.

Keywords: environmental protection, waste production, phosphogypsum-dihydrate, phosphogypsum binders, quicklime, superplasticizer Mellflux.

Полищук-Герасимчук Т. А., к.т.н., ст. преподаватель (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

ФОСФОГИПС-ДИГИДРАТ КАК СЫРЬЕВОЙ ПОТЕНЦИАЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ В КОНЦЕПТЕ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ

В статье представлены результаты использования отхода химической промышленности фосфогипса-дигидрата в качестве вторичного сырья для изготовления гипсовых вяжущих как перспективного направления экологического и экономического устойчивого развития Украины.

***Ключевые слова:* охрана окружающей среды, отходы производства, фосфогипс-дигидрат, фосфогипс вяжущие, известь негашеная, суперпластификатор Melflux.**
