

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ УТИЛИЗАЦИИ ФОСФОГИПСА В ПРОИЗВОДСТВЕ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Плахотнюк Ольга Андреевна

магистрант, Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана, РК, г. Уральск

Губайдуллина Гульхан Муратбековна

канд. техн. наук, доцент, Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана, РК, г. Уральск

Theoretical background of phosphogypsum utilization in the production of gypsum binders

Olga Plakhotnyuk

master student, West Kazakhstan Agrarian-Technical University named after Zhangir Khan, RK, Uralsk

Gulkhan Gubaidullina

Candidate of Technical Sciences, assistant professor, West Kazakhstan Agrarian-Technical University named after Zhangir Khan, RK, Uralsk

Аннотация. Изучению возможности утилизации фосфогипса посвящено большое количество работ. В данной статье приводится анализ литературы по изучению физико-химических свойств фосфогипса, его примесей, и существующих способов утилизации.

Abstract. The study of the possibility of utilization of phosphogypsum devoted a large number of works. This article provides an analysis of the literature on the study of the physicochemical properties of phosphogypsum, its impurities, and existing methods of disposal.

Ключевые слова: гипсовые вяжущие; нейтрализация; фосфогипс.

Keywords: gypsum binders; neutralization; phosphogypsum.

В современном обществе вопросы рационального и эффективного использования отходов различных отраслей промышленности являются приоритетными задачи. Поэтому применение и переработка фосфогипса являются необходимым условием для строительства новых и дальнейшей эксплуатации действующих химических предприятий. Фосфогипс по содержанию сульфата кальция (до 95%) является промышленным сырьем для производства гипсовых вяжущих. Его добыча экономична, так как отпадает необходимость строительства карьеров,

необходимость проведения таких технологических процессов как дробление и помол. Особый интерес фосфогипс представляет в районах, где отсутствует природное гипсовое сырье, а также для заводов строительных материалов, расположенных вблизи химических предприятий производящих в большом количестве отход – фосфогипс [1].

Фосфогипс образуется при производстве экстракционной ортофосфорной кислоты и сложных концентрированных удобрений, в процессе разложения фосфатного сырья смесью серной и фосфорной кислот. В зависимости от условий разложения сырья может образовываться фосфогипс (двуводный сульфат кальция) или фосфополугидрат (полуводный сульфат кальция). Кроме основного вещества (сульфата кальция), фосфогипс содержит различные примеси, которые могут отрицательно влиять на качество гипсовых вяжущих и строительных материалов. Примеси можно разделить на: растворимые и не растворимые в воде. К растворимым в воде примесям относятся – несвязанная фосфорная кислота, серная кислота, растворимые фосфаты калия, натрия, кальция, а также кремнефториды натрия и калия.

К нерастворимым в воде примесям относятся неразложившееся фосфатное сырье, кварц, фосфаты и фториды. Малорастворимые в воде примеси не понижают активности гипсового вяжущего, если их содержание не превышает 20 % по массе, но в тоже время эти примеси ускоряют износ технологического оборудования [5].

Растворимые примеси – замедляют твердение и снижают прочность вяжущих. Выделение фтористых газов при тепловой обработке осложняет технологию: из-за повышенной кислотности материала происходит усиленная коррозия оборудования. Соли натрия и калия имеют тенденцию выделяться на поверхности высыхающих изделий в виде выцветов. Органические примеси придают темный цвет получаемому гипсу и снижают его прочность.

Исследования дегидратации непромытого фосфогипса, проведенные в широком интервале его кислотности, показали, что основной причиной ухудшения вяжущих свойств является образование значительного количества ангидрита под влиянием кислых фосфатных и фтористых соединений [3]. Таким образом, без предварительной очистки фосфогипса от примесей получить вяжущее с удовлетворительными характеристиками весьма затруднительно. По данным разных источников содержание водорастворимых фосфатов (P_2O_5) не должно превышать 0,1-0,5%. Суммарное содержание Na^+ и K^+ не должно превышать 0,15 % [8].

По физическому состоянию фосфогипс относится к дисперсному влажному типу, что исключает из процесса узлы дробления и грубого помола. Однако высокая влажность фосфогипса вызывает необходимость его переработки на месте образования, и приводит к значительным расходам топлива на сушку.

Для получения вяжущих на основе фосфогипса необходима дегидратация гипса до полугидрата сульфата кальция или ангидрида, которую проводят при 110-900 °C [3].

Среднемозаичный подтип, к которому относится структура фосфогипса, является наиболее распространенным и не оказывает существенного влияния на технологию переработки, за исключением необходимости более тонкого помола гипсовых обжиговых вяжущих, и удаления из фосфогипса примесей отрицательно влияющих на качество гипсовых вяжущих веществ [3].

Гордашевский П.Ф. также считает что основным приемом улучшения свойств вяжущего на основе фосфогипса является его помол. Свойства готового продукта сильно зависят от типа помольного оборудования и наилучшими помольными агрегатами являются вибромельницы, которые позволяют регулировать продолжительность обработки и тонину помола. Освобождающиеся при помоле растворимые формы фосфорной кислоты должны способствовать увеличению сроков схватывания гипсового вяжущего.

Болдырев В.В. указывает на то, что повышение реакционной способности в большей степени связано не с изменением дисперсионного состава, а с изменением внутренней энергии активируемого материала. Применительно к гипсовым материалам это положение имеет решающее значение, так как увеличение удельной поверхности гипса приводит к увеличению его водопотребности, что ведет к снижению прочности гипсового вяжущего. Таким образом,

механическую обработку гипсового вяжущего желательно проводить в условиях, приводящих к изменению внутренней энергии, но не увеличивающих удельную поверхность гипса. Этим требованиям отвечают условия динамического прессования гипса с усилиями, превышающими прочность кристаллогидратов [6].

Для повышения качества гипсовых вяжущих на основе фосфогипса необходима очистка фосфогипса от присутствующих в нем примесей. Существующие методы очистки фосфогипса от примесей делят на следующие виды:

- 1 – введение нейтрализующих добавок (наиболее широко применяемые добавки – это известь, мел, аммиак);
- 2 – промывка фосфогипса водой;
- 3 – термические методы.

Способ промывки водой связан с образованием большого количества загрязненных вод (2-5 м³ на 1 т фосфогипса), большими затратами на их удаление и обезвреживание, но степень очистки фосфогипса в них достаточно высокая [3].

Термические методы основаны на обжиге фосфогипса до растворимого ангидрита с последующей его гидратацией и повторным обжигом до полугидрата. Эти методы не получили широкого распространения, так как требуют повышенных затрат энергии.

Методы связанные с введением нейтрализующих добавок также не нашли широкого применения, потому что требуют дефицитных и дорогостоящих добавок.

Высокая влажность и дисперсность фосфогипса явились причинами для применения автоклавной переработки его в виде пульпы при постоянном перемешивании. В настоящее время получение α – полугидрата из фосфогипса осуществляется в основном по методу фирмы GuliniChemieGmbH (ФРГ). Процесс производства по данному методу включает следующие стадии: промывка фосфогипса; приготовление рабочей пульпы; автоклавная обработка пульпы; фильтрация продукта автоклавной обработки; сушка и помол готового продукта. В качестве активной добавки используется карбоксилметилцеллюлоза.

Высокая себестоимость получаемого вяжущего и сложность технологического процесса ограничивают широкое применение автоклавного способа для переработки фосфогипса в вяжущее [8].

Автоклавный метод переработки будет эффективен для фосфогипса имеющего относительную влажность более 30 %, т.к. затраты тепла при производстве гипсовых вяжущих α – модификации примерно на 40 % меньше тепловых затрат при производстве гипсовых вяжущих β – модификации [7].

Распространение получили методы переработки фосфогипса в гипсовые вяжущие, предложенные фирмой Knauf. Эти методы отличаются в зависимости от дальнейшего использования гипсовых вяжущих. Принципиальная схема данных методов приведена на рисунке.

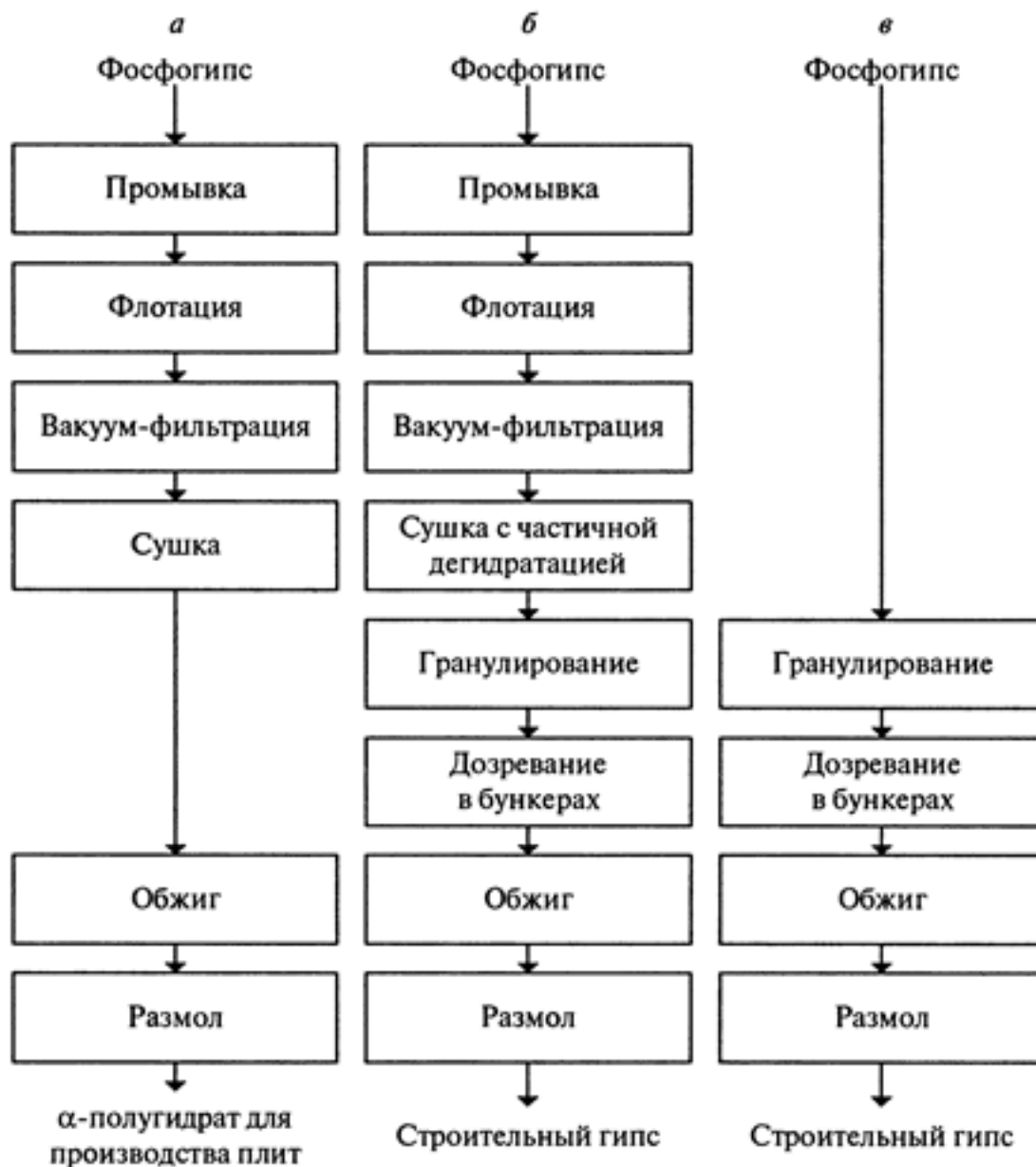


Рисунок. Принципиальная схема процесса получения гипсовых вяжущих методами фирмы Knauf

По первому варианту загрязненный фосфогипс промывают и флотируют для удаления водорастворимых и твердых примесей, затем дегидратируют в котлах периодического или непрерывного действия. Полученный чистый продукт не оказывает разрушающего действия на картон, покрывающий поверхность панелей и плит.

По второму варианту состав фосфогипса соответствует отношению ангидрита к полугидрату, равному $1/3 : 2/3$. Стадия очистки от примесей может быть той же, что и по первому варианту. В процессе грануляции к дегидратированному фосфогипсу добавляют воду и вещества, осаждающие нерастворимые соединения фосфора. Затем продукт выдерживают в специальных реакторах, где происходит образование фосфатов, которое заканчивается в процессе обжига и рассеивания.

Третий вариант разработан для получения полугидратного фосфогипса непосредственно в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Так как полугидрат содержит намного меньше примесей по сравнению с дигидратом, то необходимость первых четырех стадий его очистки отпадает [2].

Также проводятся изучения влияния на качество фосфогипса таких технологических операций как например механоактивации. Так авторами в работе была применена механоактивация для повышения активности ангидритового вяжущего. было выяснено, что время механоактивации влияет на прочность гипсового вяжущего (образцы с механоактивацией обладали более высокой прочностью, чем образцы без механоактивации) и на сроки твердения [4].

Вывод: фосфогипс несмотря на содержание в нем примесей не характерных для природного гипсового камня, является альтернативным видом сырья в производстве гипсовых вяжущих материалов. На основе уже разработанных методов переработки фосфогипса существует возможность дальнейшего развития и улучшения этих методов, с целью применения их в промышленных условиях.

Список литературы:

1. Ахмедов М.А., Атакузиев Т.А. Фосфогипс. Исследование и применение. Ташкент.: «ФАН» Узбекской ССР, 1980. – 157 с.
2. Дворкин Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. Ростов н/Д.: Феникс, 2007. – 368 с.
3. Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А., Стонис С.Н., Эвенчик С.Д., Яковлева М.Е. Фосфогипс и его использование. – М.: Химия, 1990 – С. 83 – 96.
4. Манкеевич Я.В., Сычева Л.И. Влияние механоактивации фосфогипсовой сырьевой смеси на гидратацию и твердение ангидритового вяжущего // Успехи в химии и химической технологии. Том XXVIII. – 2014. – №8. – С 61-64
5. Мещеряков Ю.Г., Федоров С.В. Промышленная переработка фосфогипса. Санкт-Петербург.: Стройиздат СПб, 2007. – 104 с.
6. Михеенков М.А. Прессование как способ повышения физико-механических свойств гипсового вяжущего // Вестник МГСУ. – 2009. - №3. – С 173-182
7. Сапелин Н.А., Хохлов В.Н. Получение гипсового вяжущего α - модификации из природного сырья и фосфогипса // Сухие строительные смеси. – 2012. – №5. – С 30-33
8. Удалова Е.А., Габитов А.И., Шуваева А.Р., Недосеко И.В., Чернова А.Р., Ямилова В.В. Современное состояние и перспективные возможности использования фосфогипса для производства вяжущих материалов // История науки и техники. – 2016. - №4. – С 55-58