

**СУХАЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ФТОРИСТЫХ И ФОСФОРНЫХ
ПРИМЕСЕЙ В ФОСФОГИПСЕ**

В. А. Тельянов*, н. с., **В. Н. Дервянко***, д. т. н., проф., **А. Г. Чумак***, асп.,
К. Е. Анисимов*, студ., **Н. В. Кондратьева****, к. т. н., доц.

**ГВУЗ «Приднепровская государственная академия
строительства и архитектуры»,*

***ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»*

Актуальность. Современный научно-технический прогресс в мире связан с использованием природных ресурсов и накоплением техногенных отходов. Которые складировуют в отвалы, занимающие огромные площади, иногда больше площади самого предприятия. Утилизация и переработка отходов довольно перспективное направление научных исследований.

Фосфогипс – является крупнотоннажным отходом производств фосфорсодержащих удобрений и фосфорной кислоты. Его физико-механические свойства делает фосфогипс перспективным материалом для прямого производства строительных изделий, гипсового камня и гипсовых вяжущих.

В настоящее время существует два основных направления утилизации фосфогипса: сброс в реки или моря и сооружение специальных отвалов на суше. Отвалы фосфогипса загрязняют вредными веществами атмосферный воздух, подземные и поверхностные воды, почвенно-растительный покров. Необходимость транспортирования и хранения фосфогипса в отвалы усложняет эксплуатацию предприятий ухудшает экологическую обстановку прилегающей к заводу территории [1].

На данный момент на Украине накоплено более 60 миллионов тонн фосфогипса, который, обычно, утилизируется в отвалы, ежегодно пополняющиеся ежегодно примерно на 2,3 миллионов тонн. В связи с этим, вопрос переработки фосфогипса является особенно **актуальным**.

Постановка проблемы. Гипсовые вяжущие вещества полученные из фосфогипса без предварительной обработки имеют низкие физико-механические показатели по сравнению с вяжущими полученными из природного сырья. Это связано с их высокой удельной поверхностью, что в свою очередь, ведет к повышению водопотребности. Кроме того, в фосфогипсе присутствуют также соединения фтора и фосфора, которые отрицательно влияют на конечную прочность. Поэтому нейтрализация этих соединений и уменьшение водопотребности гипсового вяжущего полученного из фосфогипса является приоритетной задачей.

На основании проведенного литературного обзора и предварительных исследований. Была предложена **научная гипотеза** - заключающаяся в сухой нейтрализации фосфорных и фтористых соединений фосфогипса активированной смесью кремнезема и карбоната кальция для производства гипсовых вяжущих на основе фосфогипса.

Исследования проводились в несколько этапов: поиск оптимальных способов сухой нейтрализации (негашеной известью, карбонатом кальция и акти-

вированным кремнеземистым компонентом), получения вяжущего и определения свойств, оптимизация процесса сухой нейтрализации и режимов обжига.

Для проведения исследований был использован фосфогипс с конвейера Днепродзержинского завода минеральных удобрений ТУ У 26.5.30299063-003-2004 «Фосфогипс мелкодисперсный марки ФМГ». Содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в осушенном продукте – 91,2%; влажность гигроскопическая – 15,7%; удельная поверхность 3000 $\text{см}^2/\text{г}$. Содержание фтористых и фосфорных соединений представлено в таблице 1.

Таблица 1

*Содержание фторидов и фосфатов на осушенный продукт
в исследуемом фосфогипсе*

№	Наименование показателя	Согласно ДСТУ Б В.2.7-1-93	Фактическое значение
1	Содержание общего фосфора (в пересчете на P_2O_5), % по массе, не более	1,5	1,0
2	Содержание водорастворимых фосфатов (в пересчете на P_2O_5), % по массе, не более	1,2	1,2
3	Содержание фторидов (в пересчете на F), % по массе, не более	0,4	0,37
4	Содержание водорастворимых фторидов (в пересчете на F), % по массе, не более	0,3	0,20

Инструментальная методика.

Производство минеральных вяжущих является одним из наиболее энергоемких и качество готового продукта должно удовлетворять самым высоким требованиям. Относительно применения фосфогипса в качестве сырья позволяет решить две задачи: расширение сырьевой базы и улучшение экологии окружающей среды.

Водорастворимые примеси фосфора и фтора снижают физико-механические показатели вяжущих и, кроме того, не позволяют вести процесс тепловой обработки с соблюдением основных требований безопасности. Задача исследований состоит в том, чтобы максимально приблизить условия испытаний к производственным условиям и определить изменение свойств.

В данной работе основная задача, как указывалось выше, сухая нейтрализация водорастворимых примесей. Методика исследований заключалась в следующем: влажный фосфогипс перемешивался с определенным количеством активной добавки. Смесь выдерживалась в течении 48 часов. Рентгеновский анализ фосфогипса проводили до и после нейтрализации, что давало возможность судить о переходе водорастворимых P_2O_5 и F в нерастворимые соединения (Рис. 1). Также приводилась тепловая обработка конвейерного и нейтрализованного фосфогипса для определения оптимального режима варки, токсикации процесса и качества полученного вяжущего (полугидрата сульфата

Строительство, материаловедение, машиностроение

кальция) [7]. Оптимальные параметры следующие: $175 \pm 10^{\circ}\text{C}$, время – 180 ± 10 минут

В качестве активной добавки применяли: негашеную известь, активный кремнезем, карбонат кальция, а также, смеси указанных компонентов.

Сравнение проводили по количеству водорастворимых соединений фосфора и фтора фосфогипса до и после нейтрализации и физико-механическим свойствам вяжущих веществ, полученных на основе фосфогипса конвейерного и нейтрализованного.

Результаты исследований.

При варке фосфогипса конвейерного фосфогипса выделяется сильное выделение летучих примесей фтора и это не позволяет вести технологический процесс в производственных условиях.

Результаты исследований показали, что последовательное введение негашеной извести, кремнеземистого компонента и карбоната кальция снижает выделение летучих примесей фтора.

Вяжущее имеет высокую водопотребность, а прочностные показатели соответствуют марке Г2-Г3 (табл. 2-4), что значительно ограничивает область применения полученного полугидрата сульфата кальция.

Таблица 2

Влияние CaO на свойства вяжущего

Фосфогипс, %	CaO, %	Прочность через 2 часа, кгс/см ²		В/Г	Сроки схватывания, мин ^{сек}	
		изгиб	сжатие		нач.	кон.
100	0	27	40	0,90	3 ³⁰	8 ⁰⁰
100	1	15	24	0,75	6 ⁰⁰	10 ⁰⁰
100	3	13	21	0,83	7 ³⁰	18 ⁰⁰
100	5	7	13	0,80	10 ⁰⁰	22 ⁰⁰

Таблица 3

Влияние активного кремнезема на свойства вяжущего

Фосфогипс, %	Активный кремнезем, %	Прочность через 2 часа, кгс/см ²		В/Г	Сроки схватывания, мин ^{сек}	
		изгиб	сжатие		нач.	кон.
100	-	27	40	0,9	3 ³⁰	8 ⁰⁰
100	5	22	35	0,8	3 ³⁰	5 ⁰⁰
100	10	25	37	0,8	4 ⁰⁰	5 ⁰⁰
100	15	24	36	0,83	5 ⁰⁰	6 ³⁰

Влияние карбоната кальция на свойства вяжущего

Фосфо-гипс, %	Карбонат кальция, %	Прочность через 2 часа, кгс/см ²		В/Г	Сроки схватывания, мин ^{сек}	
		изгиб	сжатие		нач.	кон.
100	-	27	40	0,9	3 ³⁰	8 ⁰⁰
100	1	22	36	0,75	5 ⁰⁰	7 ⁰⁰
100	2	20	34	0,76	5 ³⁰	10 ⁰⁰
100	3	19	34	0,78	5 ³⁰	9 ³⁰

Теоретически анализ перехода водорастворимых P_2O_5 и F в водонерастворимые позволил сделать предположения, что с целью большей эффективности нейтрализации указанных примесей следует применить комплекс компонентов. В качестве такого комплекса выбранного смесь активированного кремнезема и карбоната кальция (табл. 5). Прочностные показатели соответствуют марке вяжущего Г-4 и есть вероятность при оптимизации режима варки нейтрализованного фосфогипса повысить ее до Г-5-Г-6. Также отсутствует запах при варке.

Таблица 5

Влияние активного кремнезема и карбоната кальция на свойства вяжущего

Фосфо-гипс, %	Активный кремнезем, %	Карбонат кальция, %	Прочность через 2 часа, кгс/см ²		В/Г	Сроки схватывания, мин ^{сек}	
			изгиб	сжатие		нач.	кон.
100	0	0	27	39	0,9	3 ³⁰	8 ⁰⁰
100	10	1	22	43	0,73	4 ³⁰	7 ⁰⁰
100	15	1	18	31	0,72	5 ³⁰	10 ⁰⁰
100	10	0,5	25	33	0,74	4 ⁰⁰	5 ³⁰
100	10	1,5	24	33	0,76	5 ³⁰	10 ⁰⁰
100	15	1,5	25	36	0,76	5 ³⁰	8 ⁰⁰
100	5	1,5	21	32	0,77	5 ⁰⁰	9 ⁰⁰
100	5	1	20	33	0,82	4 ⁰⁰	8 ³⁰

Рентгеновский анализ показал у нейтрализованного фосфогипса (рис. 1 б), образуются новые соединения по сравнению с обычным фосфогипсом (рис. 1 а). На рентгенограмме а) можно отметить: $CaCO_3$ – 2,44; 1,91; 1,86; 1,48; 1,41; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – 7,56; 4,29; 3,72; $CaSO_4$ – 2,46; 2,19; 1,64; 1,59; 1,48; 1,42; 1,27; P_2O_5 – 3,15; 3,72; 2,44; 2,24; Na_2SiF_6 – 1,96; 1,66; 1,39. То на рентгенограмме б) присутствуют нерастворимые соединения фтора и фосфора: SiO_2 – 3,31; 2,28; 1,63; 2,05; CaF_2 – 3,16; 1,93; 1,37; $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ – 7,62; 3,03; 2,62; следы гидросиликатов 3,3; 2,7.

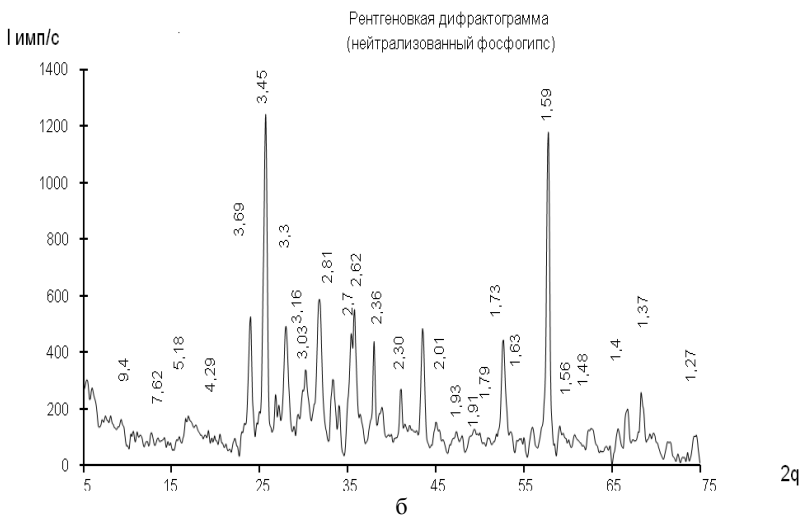
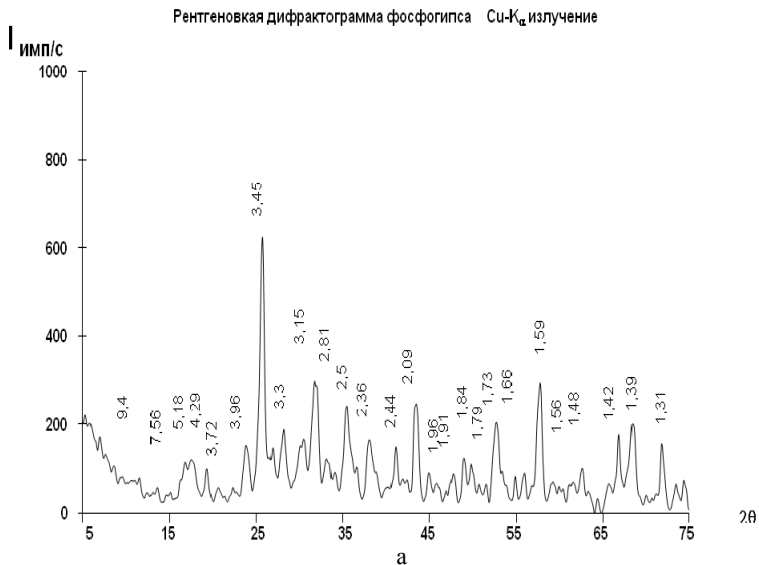


Рис. 1. Рентгенограмма фосфогипса: а – конвейерного; б – нейтрализованного.

После нейтрализации комплексной добавкой, состоящей из кремнеземистого компонента и карбоната кальция, был проведен химический анализ по определению содержания водорастворимых соединений фтора и фосфора. Результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6
Содержание фторидов и фосфатов на осушенный продукт в фосфогипсе после нейтрализации

№	Наименование показателя	Согласно ДСТУ Б В.2.7-2-93	Фактическое значение
1	Содержание общего фосфора (в пересчете на P_2O_5), % по массе, не более	1,5	0,50
2	Содержание водорастворимых фосфатов (в пересчете на P_2O_5), % по массе, не более	0,15	0,05
3	Содержание фторидов (в пересчете на F), % по массе, не более	0,4	0,05
4	Содержание водорастворимых фторидов (в пересчете на F), % по массе, не более	0,03	0,00

Малое содержание водорастворимых соединений фосфора и фтора позволяет переклассифицировать полученный продукт в фосфогипс кондиционный.

Выводы:

1) в ходе исследования определен оптимальный режим тепловой обработки фосфогипса: температура варки – $175 \pm 10^\circ C$, время – 180 ± 10 минут. Прочностные характеристики полученного таким образом вяжущего соответствуют марке ГВФ-3. При тепловой обработке выделяются летучие примеси фосфорных и фтористых соединений, что недопустимо санитарно-гигиеническими нормами;

2) определено влияние добавок CaO , $CaCO_3$, SiO_2 на конечные характеристики полученного вяжущего. В результате проведенных экспериментов выявлено, что при введении CaO снижаются прочностные характеристики. При добавлении $CaCO_3$ незначительно снижаются прочностные характеристики.

ки, по сравнению с чистым фосфогипсом, но процесс тепловой обработки сопровождается выделением неприятного запаха. Введение SiO_2 незначительно влияет на конечные характеристики, но большим плюсом является практически отсутствие запаха при варке вяжущего;

3) в результате анализа проведенных исследований предложено научную гипотезу по нейтрализации водорастворимых примесей P_2O_5 и F с использованием комплексной добавки, состоящей из карбоната кальция и активного кремнезема.

4) использование комплексной добавки повышает прочность гипсового вяжущего до марки ГВФ-4, значительно снижает количество водорастворимых примесей фосфора и фтора, что позволяет использовать его в гражданском строительстве. В процессе тепловой обработки практически отсутствует неприятный запах

Использованные источники

1. **Воробьев Х.С.** Состояние и перспективы использования вторичных продуктов и отходов промышленности в производстве строительных материалов / Х.С. Воробьев // Строительные материалы. – 1985. – № 10. С. 6-7.

2. **Бут В.М.** Практикум по химической технологии вяжущих материалов. Учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. / Бут В.М., Тимашев В.В. – Москва, Высш. школа, 1973. – 504с.

3. **Патент ФРГ №1246508 кл. 80 в 6/01, 1967**

4. **Гордашевский П.Ф.** Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов. / П.Ф. Гордашевский, Ф.В. Долгорев. – Москва: Стройиздат, 1987. – 104с.

5. **Гордашевский П.Ф.** Фосфогипсовое вяжущие повышенной водостойкости и область его применения. / П.Ф. Гордашевский, В.П. Плентев, В.И. Данилов. – Строительные материалы. – 1980 – № 2. С. 22-23.

6. А.с. 745879 СССР, МКИЗ С 04 В 11/02. Способ получения вяжущего. / Гордашевский П.Ф., Иваницкий В.В. (СССР) // Открытия. Изобретения. – 1973. – С.24.

7. **Деревянко В.Н.** Нейтрализация вредных примесей в фосфогипсе.. / В.Н. Деревянко, В.А. Тельянов, А.А. Дрозд, А.Г. Чумак // Весник одесской государственной академии строительства и архитектуры. – Одесса – 2010. – выпуск №39, часть 1. – С. 130 – 134.