

УДК 666.943

П.В. Новосад, С.В. Королько, Б.В. Федунь
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОВИПАЛЕНОГО ГПСОВОГО В'ЯЖУЧОГО З ФОСФОГІПСУ

© Новосад П.В., Королько С.В., Федунь Б.В., 2003

Наведено результати фізико-хімічних та фізико-механічних досліджень каменю на основі високовипалених гіпсових в'язучих з фосфогіпсу.

The results of physic-chemical and physic-mechanical researches of the phosphogypsum and stone based on the high burned gypsum binders with phosphogypsum are given.

Стан проблеми і перспективи. Найактуальнішим в галузі будівництва є використання техногенних відходів виробництва, які завдають значної шкоди екології. Однією із найбільш складних проблем утилізації техногенної сировини є утилізація фосфогіпсу. До теперішнього часу запропонована значна кількість технологій одержання гіпсових в'язучих і виробів на основі фосфогіпсу, але ці технології часто пов'язані із глибоким очищенням і промиванням фосфогіпсу, що суттєво ускладнює технологічний процес, підвищує енергетичні затрати і веде до утворення шкідливих викидів.

Проблема переробки фосфогіпсу в ефективне в'язуче і його утилізація підтримуються Державною програмою “Утилізація та знешкодження небезпечних викидів і скидів”, затвердженою постановою Кабінету Міністрів України № 1314 від 10.10.2001 р. Тому подальший пошук шляхів і можливостей розробки технології гіпсових в'язучих з фосфогіпсу при використанні спеціальних додатків становить великий інтерес.

Процес теплової обробки фосфогіпсу при атмосферному тиску і температурі в межах 130—200 °С незалежно від способу підготовки сировини характеризується незначними затратами, проте одержане в'язуче і вироби з нього мають низькі фізико-механічні показники водостійкості та міцності (марка в'язучого не вище Г-4) [2]. Широко поширений спосіб виготовлення α -півгідрату сульфату кальцію із фосфогіпсу з міцністю до 15 МПа з додатками вапна (2—10 %) для нейтралізації домішок і підвищення рН-середовища, який проводять в автоклаві. При цьому введення активних мінеральних додатків у в'язуче підвищує фізико-механічні властивості матеріалу.

Аналіз досліджень і публікацій. До вирішення цієї проблеми звертались такі автори, як А.Г. Губская (Білорусія), К.А. Акмалаєв (Казахстан), Ю.Б. Потапов, О.І. Гавриленко, В.І. Сай, А.А. Кравченко та інші, в публікаціях яких приділялась значна увага нейтралізації фосфогіпсу та одержання з нього високовипалених гіпсових в'язучих. Автори відзначають, що високовипалене в'язуче з фосфогіпсу може широко застосовуватись для одержання гіпсобетону та інших міцних теплоізоляційних будівельних матеріалів з використанням легких наповнювачів. Заміна природної гіпсової сировини на фосфогіпс для таких в'язучих є актуальною, хоча виникають додаткові затрати коштів на вловлення шкідливих викидів оксидів фосфору і фтору та додаткового обслуговування і заміни футерування пічного

обладнання [1]. Особливістю одержання високовипалених гіпсових в'язучих є вибір технологічної схеми, підбір термо- і кислотостійкого футерування та відповідний температурний режим випалу фосфогіпсу.

Мета роботи. Вивчення процесу дегідратації фосфогіпсу та визначення властивостей каменю на основі високовипалених в'язучих. У поданій роботі показано ефективність одержання таких в'язучих та виготовлення на їхній основі будівельних виробів.

Матеріали і методи досліджень. Для дослідження фосфогіпсової сировини та властивостей в'язучих на його основі було застосовано ряд фізико-хімічних методів аналізу. Як сировину використовували фосфогіпс Роздільського державного гірничо-хімічного підприємства "Сірка". Для проведення фізико-механічних випробувань виготовлялись стандартні зразки-балочки 4×4×16. Для визначення фазового складу фосфогіпсу використовувався рентгенофазовий аналіз, який проводили методом порошків на дифрактометрі ДРОН-3 при Cu- α випромінюванні. Диференційно-термічний аналіз використовували для визначення термохімічних характеристик фосфогіпсу. Дослідження мікроструктури каменю із високовипаленого фосфогіпсу проводились на растровому електронному мікроскопі "TESLA BS-300".

Результати роботи. Авторами в лабораторних умовах були проведені дослідження процесів дегідратації і випалу фосфогіпсу при температурах 650 °С та 1200 °С. Одержаний продукт в обох випадках розмелювали в лабораторному кульовому млині: залишок на ситі № 008 становив 0,8 %. При цьому питома поверхня випаленого фосфогіпсу, порівняно з дигідратним фосфогіпсом, зросла від 355 до 440 м²/кг. Подальше розмелювання матеріалу було недоцільним у зв'язку з агрегацією частинок. За результатами досліджень встановлено, що водопотреба високовипалених гіпсових в'язучих речовин при стандартному розпливі гіпсового тіста знаходиться в межах 0,30—0,34 мас. %. Межа міцності на стиск каменю з ангідритового в'язучого на основі фосфогіпсу становила від 14,0 до 17,5 МПа, а естріх-гіпсу — від 24,5 до 36,5 МПа. При цьому для активізації процесів тверднення ангідритового в'язучого як додатку використовували сульфат натрію [3]. При аналізі естріх-гіпсу було досліджено його вплив як додатка на реологічні та фізико-механічні властивості будівельного гіпсу. Водопотреба цієї суміші із збільшенням вмісту естріх-гіпсу зменшується, а терміни тужавіння прискорюються порівняно з будівельним гіпсом. При цьому оптимальним виявився склад, що містив 20 % естріх-гіпсу. Максимальна міцність каменю на основі змішаного в'язучого становить 16,5 МПа. Терміни тужавіння в'язучого становили: початок — 8 хв, кінець — 12 хв. При цьому було доведено, що естріх-гіпс частково пластифікує розчин на основі будівельного гіпсу.

За даними мікроскопічних досліджень встановлено, що сировинний фосфогіпс представлений призматичними і табличними кристалами, що відповідають моноклінній сингонії. Розміри кристалів фосфогіпсу коливаються в межах від 5 до 50 мкм при товщині кристалів 3...10 мкм. Як видно з рис. 1, фосфогіпс характеризується наявністю ліній дигідрату сульфату кальцію, але їх інтенсивність дещо відрізняється від інтенсивності ліній природної гіпсової муки. В основному він зображений лініями $d/n = 0,756; 0,379; 0,189$ нм, що характеризують розвиток кристалографічної площини (010). У свою чергу порівняно з природною гіпсовою мукою спостерігається слабка інтенсивність відбивання кристалографічних площин $d/n = 0,286; 0,267$ нм, що свідчить про існування відмінностей в

морфології кристалів фосфогіпсу від кристалів природного гіпсу. Згідно з даними рентгенофазового аналізу можна стверджувати, що кількість $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у відходах перевищує 92 %, що підтверджено результатами хімічного аналізу. Згідно з диференційно-термічним аналізом фосфогіпс характеризується подвійним ендотермічним ефектом при 135 та 150 °С, викликаним ступеневою дегідратацією двоводного сульфату кальцію.

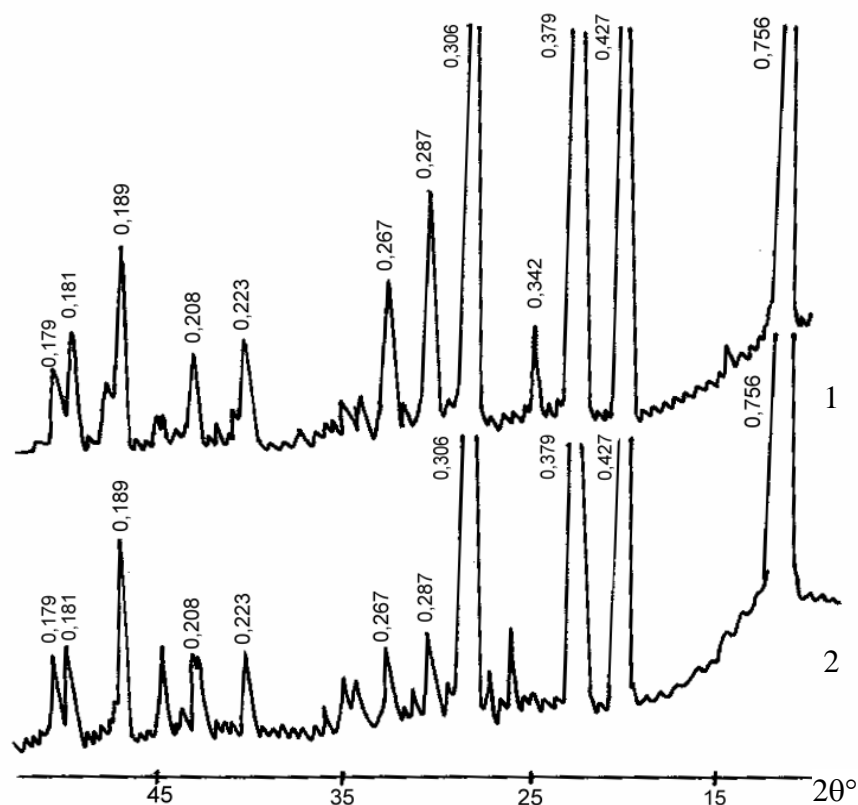


Рис. 1. Рентгенограма:
1 — природного гіпсового каменю, 2 — фосфогіпсу

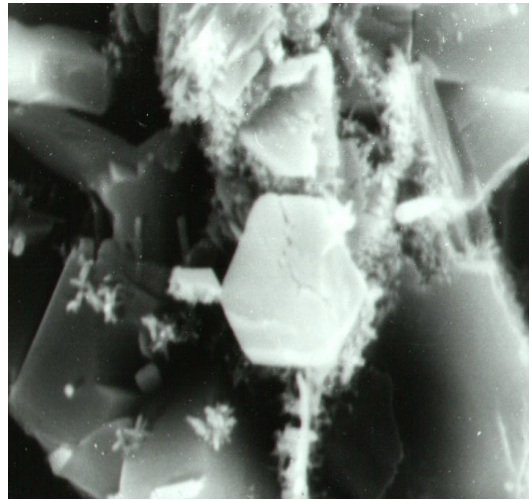
Перший ендоефект відповідає виділенню 1,5 молекули води, а другий — півмолекулі, що залишилась. Подальше нагрівання фосфогіпсу до температури 800 °С не супроводжується розкладом, а після 850 °С і далі спостерігається дисоціація ангідриту з частковим утворенням вільного CaO [2].

Мікроструктура каменю на основі ангідритових в'язучих складається з різних кристалів, що утворюють окремі блоки-агрегати з паралельно орієнтованими шарами і пакетами кристалогідратів. Ці блоки можуть складатися з призматичних кристалів і табличок, що належать ангідриту та двоводному гіпсу. При дослідженні мікроструктури каменю на основі високовипаленого фосфогіпсу (естріх-гіпсу) було встановлено, що його мікроструктура значно відрізняється від мікроструктури каменю на основі дегідратованого ($T_{\text{вип.}} = 200$ °С) фосфогіпсу рис. 2, а. Це зумовлено високотемпературним режимом випалу і наявністю активного CaO , в результаті чого замість голчатих пелюсткових кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ утворюються сукупність гексагональних пластинок гідроксиду кальцію і сульфату кальцію. Як видно із рис. 2, б, пластинчасті кристали гідроксиду кальцію переплітаються сіткою дигідрату сульфату кальцію, утворюючи щільну структуру.



X 10000

а



X 10000

б

Рис. 2. Мікроструктура каменю, гідратованого у віці 28 діб:
 а – на основі дегідратованого фосфогіпсу ($T_{\text{вип.}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$);
 б – на основі високовипаленого фосфогіпсу ($T_{\text{вип.}}=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Висновок. Використання фосфогіпсу як відпадку хімічної промисловості становить значний інтерес. Такі високовипалені гіпсові в'язучі на основі фосфогіпсу широко можуть застосовуватись як при одержанні спеціальних гіпсових виробів, так і як самонівелюючі будівельні розчини для встановлення підлог.

1. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия. — М.: Стройиздат, 1974. 2. Ляшкевич И.М. Эффективные строительные материалы на основе гипса и фосфогипса. — М.: Госстройиздат, 1989. 3. Cement, warpo, beton. Nowa jakosc gipsu. Wrzesien — razdzielnik. — 2002. — № 5.