

Исследование возможности получения вяжущих материалов из отходов фосфорной промышленности

¹**БЕЙСЕКОВА Тулеужан Иманмуханмедовна**, к.т.н., доцент, tuleuzhan@mail.ru,

¹***ШАНБАЕВ Максат Жасыузакович**, докторант, старший преподаватель, shmaks_87@mail.ru,

¹**ЖАНДАУЛЕТОВА Фарида Рустембековна**, к.т.н., профессор, zhrfarida@mail.ru,

¹НАО «Алматинский университет энергетики и связи имени Гумарбека Даукеева», ул. А. Байтурсынова, 126/1, Алматы, Казахстан,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Исследовательская работа посвящена возможности утилизации многотоннажного твердого отхода фосфорного производства – фосфогипса с целью получения вяжущих материалов для использования в строительной индустрии для различных строительных материалов. В работе исследованы основные параметры процесса (состав основного сырья, степень измельчения сырья, температура и время дегидратации фосфогипса). Проведены физико-химические исследования свойств и структуры отходов, позволяющих определить принципиальную возможность (или невозможность) их использования в том или ином производстве. Использование диаграммы Ранкина в качестве технической модели позволила определить область расположения техногенных отходов фосфорного производства. Проведенный рентгенофазовый анализ образцов гипсового вяжущего показал, что на рентгенограммах наблюдаются линии дифракционных максимумов, соответствующие полуводному сульфату кальция, т.е. при термической обработке фосфогипса до 200°C двуводный гипс в составе фосфогипса в основном переходит в полуводный гипс, который обладает хорошими вяжущими свойствами. Результаты проведенных исследований показали целесообразность переработки лежалого фосфогипса на гипсовое вяжущее.

Ключевые слова: утилизация, фосфогипс, фосфорное производство, техногенные отходы, гипсовые вяжущие.

Введение

С учетом роста добычи полезных ископаемых объемы образующихся и накапливаемых промышленных твердых отходов в Казахстане достигли такого высокого уровня, что принимаемые Правительством Казахстана меры по увеличению количества перерабатываемых отходов представляются более чем необходимыми. Фосфорные производства, расположенные в Жамбылской области за многие годы своего существования, накопили на своей территории многотоннажные отходы. В связи с ежегодным нарастанием объемов отходов, которые занимают большие территории плодородной земли, встает важный вопрос их эффективного использования. Возникает необходимость поиска новых инновационных направлений их переработки в необходимые целевые продукты. Обзор научных литературных источников

показал, что переработка отходов фосфорного производства в виде фосфогипса в качестве строительного материала является наиболее перспективной [1-5].

Актуальность работы: Утилизация накопленных техногенных отходов фосфорного производства для строительной отрасли является актуальной проблемой для решения вопросов снижения объемов отходов фосфорного производства и улучшения экологической обстановки региона. Основанием для исследования является утилизация многотоннажного твердого отхода фосфорного производства фосфогипса с целью получения целевых продуктов. Обоснование необходимости проведения исследований заключается в разработке и внедрении комплексных инновационных технологий переработки фосфогипса.

Результаты исследования

На начальном этапе исследования была проведена работа по систематизации промышленных отходов фосфорного производства по направлениям их применения в различных отраслях народного хозяйства, в частности в строительной индустрии. На основе экспериментальных исследований выполненной по теме 0877/ГФ «Разработка технологии комплексной переработки твердых отходов производства минеральных удобрений в целевые продукты» установлено, что фосфогипс – отход химического производства. Имеет переменный фазовый состав и содержит примеси, изменяющиеся в некоторых пределах. При этом наличие в фосфогипсе таких примесей, как остатки сложных солей двух- и трехвалентных металлов фосфорной, ортокремниевой и серной кислот и повышенное содержание (до 30%) свободной сверхкристаллизационной воды отрицательно влияют на процесс твердения гипсового вяжущего. Таким образом, примеси содержащиеся в фосфогипсе, во-первых, оказывают отрицательное влияние на твердение гипсового вяжущего, во-вторых, повышают сорбционную влажность материала, что отрицательно сказывается на прочности, теплозащитных, звукоизолирующих и гигиенических свойств изделий.

Поэтому для использования фосфогипса в качестве основного компонента сырьевой смеси необходима его нейтрализация. Наиболее эффективным способом подготовки фосфогипса является нейтрализация примесей алюмосиликатными сорбентами с последующей сушкой и измельчением. Проведение таких мероприятий позволяет получить высококачественное гипсовое сырье. Но при этом значительно усложняет технологический процесс производства изделий. Учитывая снижение требований к свойствам фосфогипса для получения строительных изделий, предлагается упрощенная схема подготовки фосфогипса, которая заключается во введении нейтрализующей добавки (негашеной извести) в количестве, обеспечивающем содержание $\text{CaO}_{\text{акт.}} = 1-2\%$, в зависимости от кислотности фосфогипса. Положительное значение имеет нейтрализация фосфогипса в высоковлажном состоянии, в аппаратах, в которых происходит тщательное перемешивание и воздействие истирающих усилий. Предварительно проведенные исследования [6, 7] показали, что отвальный лежалый фосфогипс ТОО «Казфосфат» МУ по ряду физико-химических характеристик является более перспективным сырьем для получения гипсового вяжущего, чем свежий фосфогипс.

Во-первых, в отвальном фосфогипсе,

особенно в его верхних слоях, всегда отмечается низкое содержание водорастворимых форм фтора и фосфора и совершенно отсутствует свободная фосфорная кислота. При использовании указанного сырья для производства гипсового вяжущего появляется перспектива снижения затрат на нейтрализацию фосфогипса.

После определения возможности переработки отходов были проведены лабораторные исследования с использованием стандартных методов химического количественного анализа. Полученные результаты лабораторных исследований показали относительную стабильность химического состава отходов, взятых в качестве исследуемого материала. В исследуемых сырьевых материалах отходов основными компонентами оказались оксиды кальция и кремния, а также присутствовали оксиды алюминия и железа. Присутствие в исследуемых отходах оксидов кальция и кремния показывают гидратационные свойства данных компонентов, дающих возможность изготовления вяжущих материалов в строительстве.

Анализ и сравнение химического и рентгенофазового состава промышленных отходов ТОО «Казфосфат» с характерными областями расположения известных промышленных отходов в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ диаграммы Ранкина (рисунок 1) показали возможность комбинации сырьевой смеси с целью оптимизации соотношения их химических окислов и приближения к составу основных окислов портландцемента.

Для получения минеральных безобжиговых, вяжущих выбрана область, ближе к которой значения находятся на границе множества свойств портландцемента (эталон).

Исследования физико-химических свойств и структуры техногенных отходов фосфорного производства показала, что технология получения гипсового вяжущего из лежалого фосфогипса имеет реальные перспективы.

Для экспериментальных исследований (для сравнения результатов) были взяты две пробы фосфогипса:

- проба № 1 – фосфогипс (лежалый) из отвала ТОО «Казфосфат» МУ (фосфогипс получен при переработке фосфоритов Каратау);

- проба № 2 – фосфогипс из отвала ОАО «Гомельский химзавод» (фосфогипс получен при переработке смешанного сырья – смеси сирийского фосфорита и апатита Хибинского месторождения).

Химический состав фосфогипса (пробы №1 и №2) представлен в таблице 1.

В лабораторных условиях предложенная технология получения гипсового, вяжущего

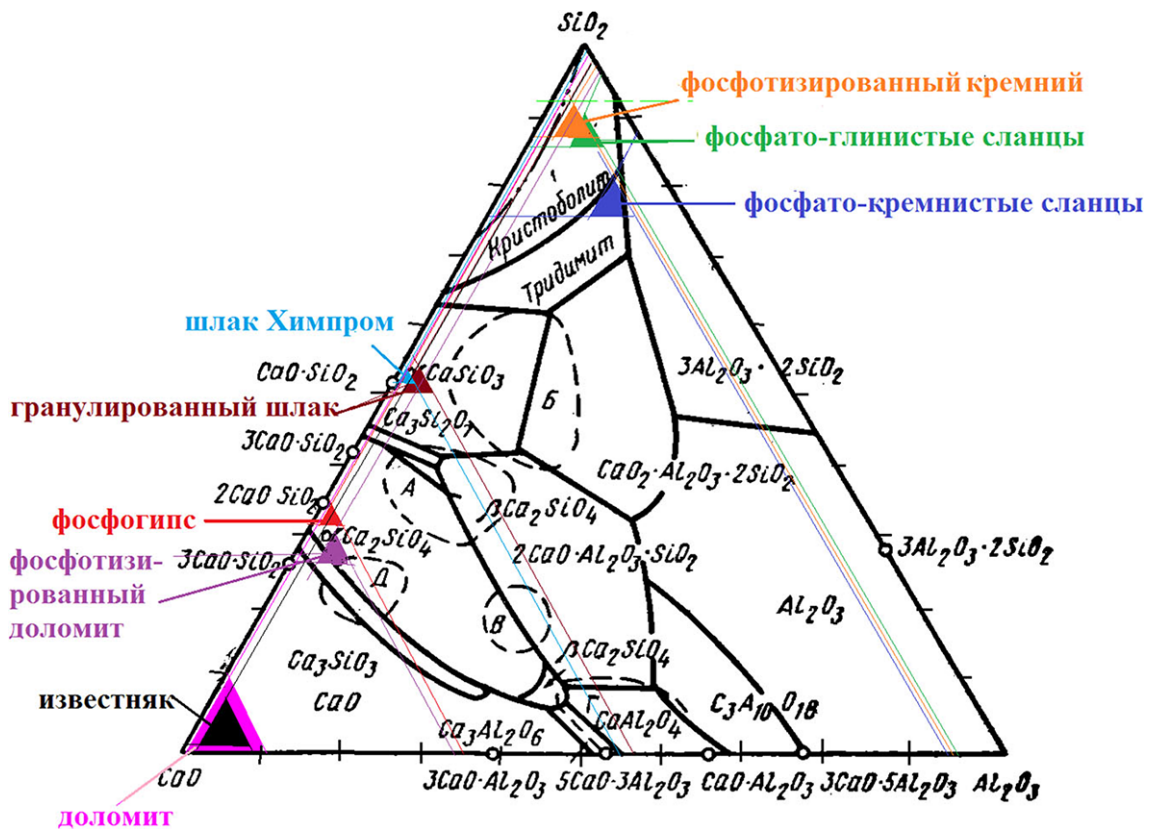


Рисунок 1 – Промышленные отходы фосфорного производства на диаграмме Ранкина

реализовалась следующим образом:

В металлические поддоны засыпали ровным слоем образцы фосфогипса массой до 3 кг. Поддоны с фосфогипсом устанавливали в термошкаф с внутренней циркуляцией воздуха и последовательно подвергали термообработке пробу № 2 и пробу № 3 при температуре 200°C в течение 4-х часов.

Через 2 часа термообработки отбирали пробы образцов фосфогипса для предварительной оценки в них содержания общей воды. К контрольному времени (через 2 часа) содержание $H_2O_{\text{общ.}}$ в образце пробы № 1 составляло – 5,88%, а в образце пробы № 2 – 6,00%. После 4-х часов термообработки содержание $H_2O_{\text{общ.}}$ в обоих образцах составляло менее 4%.

Режим термообработки образцов фосфогипса, реализуемый в лабораторных условиях, сопровождался дегидратацией $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ до $\beta\text{-}CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$.

После завершения термообработки продукты размалывали в шаровой мельнице со стеклянными шарами до полного прохождения всего материала через сито с отверстиями – 0,4 мм.

Несмотря на то, что дегидратированный фосфогипс мелкодисперсный, стадия его размола обязательна, так как размол позво-

ляет заметно повысить качество гипсового вяжущего.

В таблице 2 приведены данные фракционного состава образцов размолотого термообработанного фосфогипса.

Из таблицы 2 видно, что остаток частиц на сите с размером ячеек 0,2 мм для образца (№ 1) составил – 13,12%, для образца (№ 2) – 14,08%.

Согласно ГОСТ 125-99, гипс, предназначенный для строительных целей, должен иметь остаток с размером ячеек 0,2 мм не более 23%.

Таким образом, полученные образцы гипсового вяжущего по указанному параметру удовлетворяют гипсу грубого помола.

В процессе изучения образцов гипсового вяжущего, изготовленных из фосфогипса, были проведены их рентгенофазовые исследования.

Для проведения рентгенодифрактометрического анализа использовали автоматизированный дифрактометр ДРОН-3.

Как показывают результаты рентгенофазового анализа образцов фосфогипса, после нагревания от 2-х до 4-х часов в интервале температур от 170 до 240°C происходит его обезвоживание. На дифрактограмме наблюдается переход дигидрата сульфата кальция

Таблица 1 – Химический состав образцов исходного фосфогипса, %

Наименование показателей*	Проба № 1	Проба № 2
1. H ₂ O _{общ.}	16,1	40,0
2. P ₂ O _{5общ.}	1,00	0,78
3. P ₂ O _{5в.р.}	0,11	0,30
4. SO ₃	41,65	58,0
5. CaO	25,47	40,96
6. Fe ₂ O ₃	0,90	0,02
7. F _{общ.}	0,37	0,03
8. F _{в.р.}	0,14	0,024
9. SiO ₂	13,30	0,63
10. Na ₂ O	0,14	0,45
11. Al ₂ O ₃	0,39	0,03
12. K ₂ O	0,13	0,35
13. pH	6,3	6,7

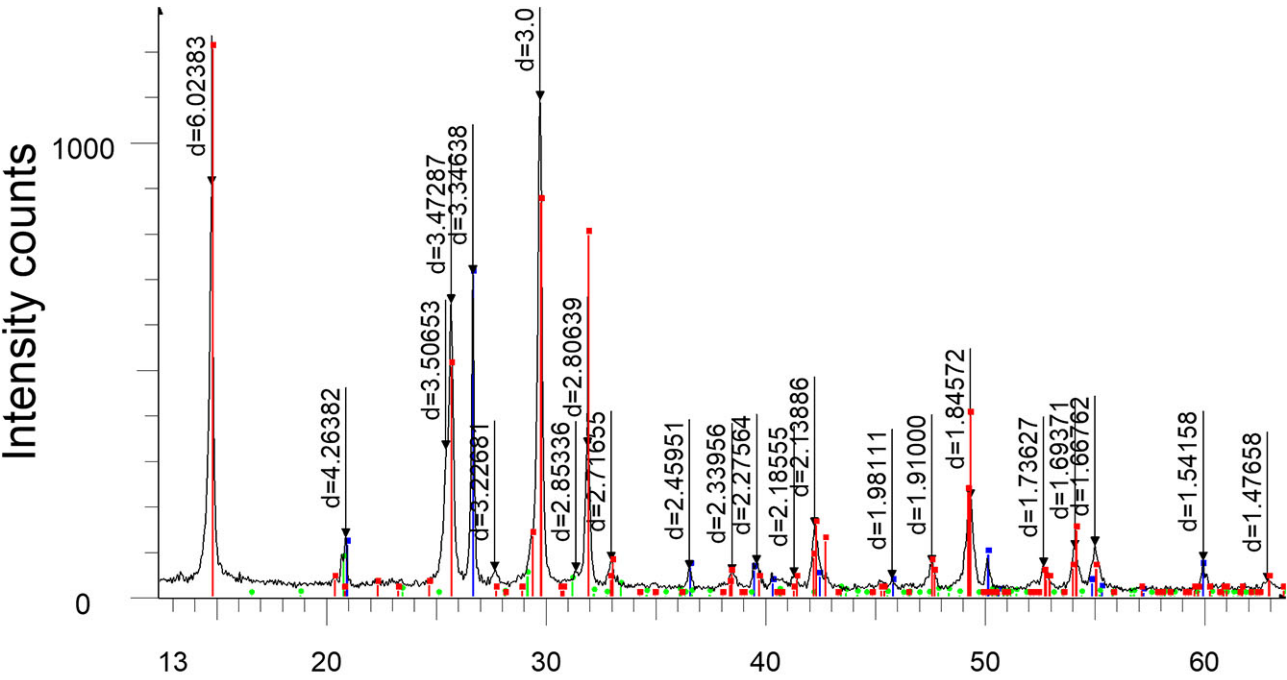
Примечание. Значения содержания компонентов приведены в пересчете на абсолютно сухое вещество.

Таблица 2 – Фракционный состав образцов термообработанного фосфогипса после размола

Размер частиц, мм	Массовая доля, %	
	Образец № 1	Образец № 2
Более 0,4	Отсутствие	0,08
От 0,4 до 0,2	13,12	14,0
От 0,2 до 0,16	66,7	61,4
От 0,16 до 0,08	17,94	18,58
От 0,08 до 0,063	0,84	2,06
Менее 0,063	1,4	3,88
Всего	100	100

в полугидрат и переход минерала гипса в минерал бассанит (рисунки 2, 3).

На рентгенограммах в готовом продукте зафиксированы полугидрат сульфата кальция CaSO₄·0,5H₂O и безводный CaSO₄. Экспериментальные результаты подтверждают, что CaSO₄ в веществе вяжущего находится



2-Theta - Scale



N2 фосфогипс 170



Gypsum - Ca(SO₄)(H₂O)₂



Calcium Sulfate Hydrate - Ca(S



Quartz - SiO₂

Рисунок 2 – Дифрактограмма образца фосфогипса №2

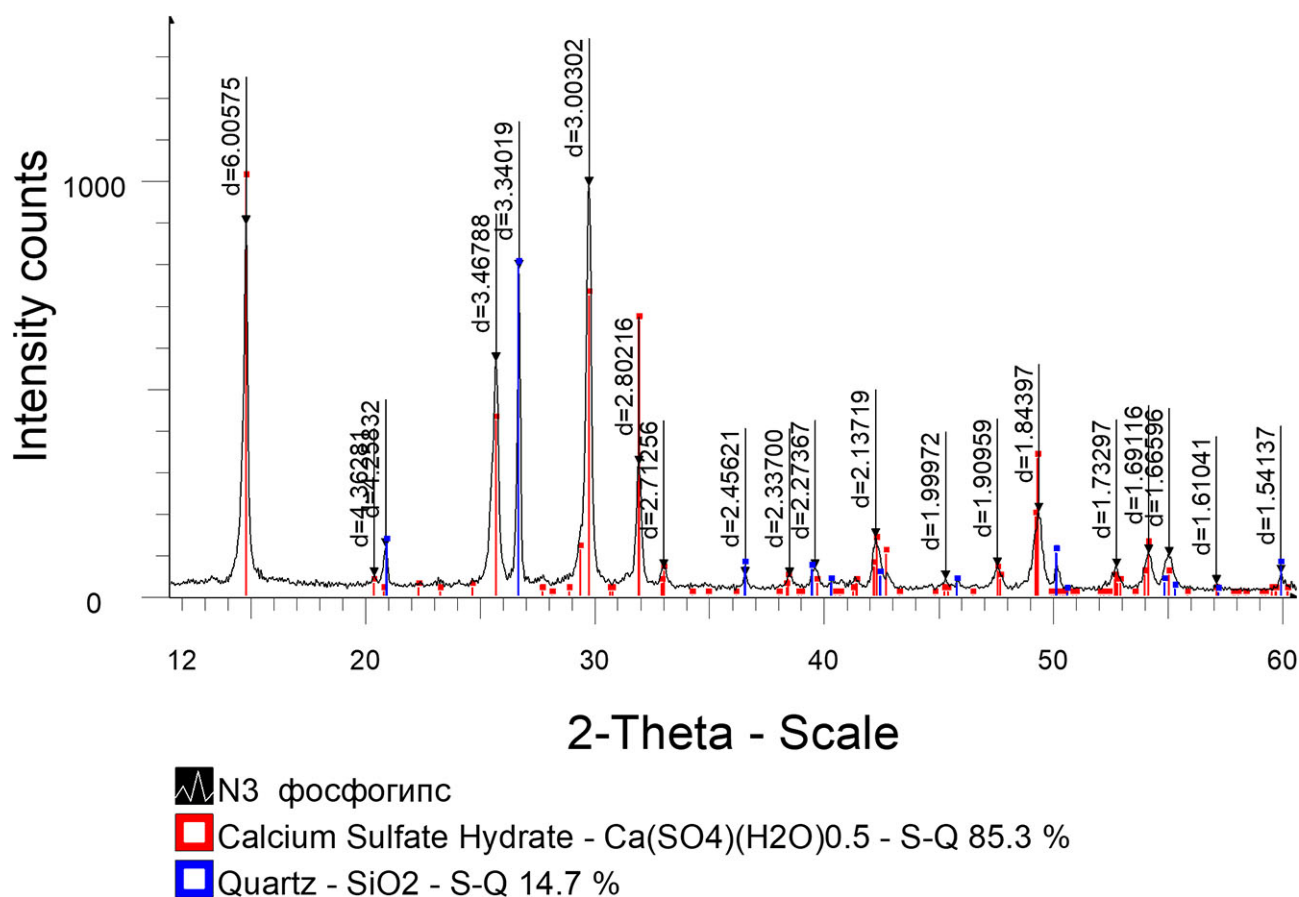


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца фосфогипса № 3

в водорастворимой форме и полностью гидратируется при смешивании вяжущего с водой. Причем примесь безводного CaSO_4 проявляет себя как замедлитель процесса схватывания гипсового теста, что является положительным фактором для технологии.

Выводы

На данном этапе экспериментального исследования отработаны основные параметры процесса (состав основного сырья, степень измельчения сырья; температура и время дегидратации фосфогипса).

Результаты лабораторных исследований по химическому составу отходов показали относительную стабильность химического состава фосфорных отходов Жамбылского региона.

Использование системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

диаграммы Ранкина позволило определить область расположения отходов и предположить возможность получения гипсовых вяжущих для строительной отрасли.

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов гипсового вяжущего, который показал, что на рентгенограммах наблюдаются линии дифракционных максимумов, соответствующие полуводному сульфату кальция, т. е. при термической обработке фосфогипса до 200°C двуводный гипс в составе фосфогипса в основном переходит в полуводный гипс, который обладает хорошими вяжущими свойствами.

Выполненная научно-исследовательская работа показала возможность и целесообразность переработки лежалого фосфогипса ТОО «Казфосфат» МУ на гипсовое вяжущее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотухин С.Н., Кукина О.Б., Абраменко А.А., Савенкова Е.А., Соловьева Е.А., Новикова К.К. Безцементные безобжиговые // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Высокие технологии // Экология. – 2016. – С. 115-121.
2. Кочетков С.П., Молодцов И.А., Туранова А.В., Вавилкин М.С. Использование техногенного фосфогипса для получения промышленных вяжущих материалов // Вестник Коломенского института (филиала) Московского политехнического университета. № 12. – 2019. – С. 137-146.
3. Чернышева Н.В., Свергузова С.В., Тарасова Г.И. Получение гипсового вяжущего из фосфогипса Туниса // Строительные материалы. – 2010. – С. 28-30.
4. Чернышёва Р.А. Переработка фосфогипса в высококачественные вяжущие материалы // Строительные материалы. – 2008. № 8. С. 4-6.
5. Сарсенбаев Б.К., Сарсенбаев Н.Б., Айменов А.Ж., Сауганова Г.Р. Исследование пригодности фосфорных шлаков в качестве сырьевых материалов в строительстве // Конференция: «Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека». Белгород, 04-05 декабря. – 2019. – С. 623-626.
6. Разработка технологии комплексной переработки твердых отходов производства минеральных удобрений в целевые продукты: отчет о НИР (промежуточный) / КазНТУ. – Алматы, 2012. – 150 с. Инв. № 0212РКО 1505.
7. Разработка технологии комплексной переработки твердых отходов производства минеральных удобрений в целевые продукты: отчет о НИР (промежуточный) / КазНТУ. – Алматы, 2013. – 84 с. Инв. № 0213РК 02004.

Фосфор өндірісінің қалдықтарынан байланыстырғыш материалдарын алу мүмкіндіктерін зерттеу

¹**БЕЙСЕКОВА Түлеужан Иманмуханмедовна**, т.ғ.к., доцент, tuleuzhan@mail.ru,

^{1*}**ШАНБАЕВ Максат Жасыузакович**, докторант, аға оқытушы, shmaks_87@mail.ru,

¹**ЖАНДАУЛЕТОВА Фарида Рустембековна**, т.ғ.к., доцент, zhrfarida@mail.ru,

¹«Ғұмарбек Дәукеев атындағы Алматы энергетика және байланыс университеті» КеАҚ, А. Байтұрсынұлы көшесі, 126/1, Алматы, Қазақстан,

*автор-корреспондент.

Андатпа. Зерттеу жұмысы құрылыс индустриясында қолданылатын байланыстырғыш заттарды алу мақсатында фосфор өндірісінің ірі тонналық қатты қалдықтары – фосфогипсті қайта өңдеу арқылы әртүрлі құрылыс материалдарын алу мүмкіндіктеріне арналған. Бұл жұмыста процестің негізгі параметрлері (негізгі шикізаттың құрамы, шикізатты ұнтақтау дәрежесі, фосфогипстің сусыздану температурасы мен уақыты) зерттелді. Қалдықтардың қасиеттері мен құрылымына физикалық-химиялық зерттеулер жүргізілді, бұл оларды белгілі бір өндірісте пайдаланудың түбегейлі мүмкіндігін (немесе мүмкін еместігін) анықтауға мүмкіндік береді. Техникалық модель ретінде Ранкин диаграммасын қолдану фосфор өндірісінің техногендік қалдықтарының орналасуын анықтауға мүмкіндік берді. Гипсті байланыстырғыш үлгілеріне жасалған рентгендік фазалық талдау рентген үлгілерінде жартыгидратты кальций сульфатына сәйкес келетін дифракциялық максимум сызықтарының байқалатынын, яғни фосфогипсті 200°C-қа дейін термиялық өңдеу кезінде фосфогипс құрамындағы қос дигратты гипстің көп бөлігі байланыстырғыш қасиетке ие жартылай дигратты гипсқа айналатынын көрсетті. Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері ескі фосфогипсті гипс байланыстырғышқа өңдеудің орындылығын көрсетті.

Кілт сөздер: қайта өңдеу, фосфогипс, фосфор өндірісі, өндірістік қалдықтар, гипс байланыстырғыш заттар.

Study of The Possibility of Obtaining Binding Materials from Phosphorus Industry Waste

¹**BEISEKOVA Tuleuzhan**, Cand. of Tech. Sci., Associate Professor, tuleuzhan@mail.ru,
^{1*}**SHANBAYEV Maxat**, Doctoral Student, Senior Lecturer, shmaks_87@mail.ru,
¹**ZHANDAULETOVA Farida**, Cand. of Tech. Sci., Associate Professor, zhrfarida@mail.ru,
¹NPJSC «Almaty University of Power Engineering and Telecommunications named after Gumarbek Daukeyev», A. Baitursynova Street, 126/1, Almaty, Kazakhstan,
 *corresponding author.

Abstract. The research work is devoted to the possibility of recycling large-tonnage solid waste of phosphorus production – phosphogypsum in order to obtain binders for use in the construction industry to obtain various building materials. The main parameters of the process (the composition of the main raw material, the degree of grinding of the raw material, the temperature and time of dehydration of phosphogypsum) were investigated in the work. Physical and chemical studies of the properties and structure of wastes have been carried out, which make it possible to determine the fundamental possibility (or impossibility) of their use in a particular production. The use of the Rankin diagram as a technical model made it possible to determine the location of technogenic wastes of phosphorus production. The X-ray phase analysis of the gypsum binder samples showed that the X-ray patterns show lines of diffraction maxima corresponding to hemihydrate calcium sulfate, i.e., upon heat treatment of phosphogypsum up to 200°C, dihydrate gypsum in the composition of phosphogypsum mainly transforms into hemihydrate gypsum, which has good binding properties. The results of the conducted studies showed the feasibility of processing old phosphogypsum into gypsum binder.

Keywords: disposal, phosphogypsum, phosphorus production, industrial waste, gypsum binders.

REFERENCES

1. Zolotukhin S.N., Kukina O.B., Abramenko A.A., Savenkova E.A., Solovyeva E.A., Novikova K.K. Beztsementnyye bezobzhigovyye // Nauchnyy vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Vysokiye tekhnologii // Ekologiya. – 2016. – Pp. 115-121.
2. Kochetkov S.P., Molodtsov I.A., Turanova A.V., Vavilkin M.S. Ispolzovaniye tekhnogennogo fosfogipsa dlya polucheniya promyshlennykh vyazhushchikh materialov // Vestnik Kolomenskogo instituta (filiala) Moskovskogo politekhnicheskogo universiteta. № 12. – 2019. – Pp. 137-146.
3. Chernysheva N.V., Sverguzova S.V., Tarasova G.I. Polucheniye gipsovogo vyazhushchego iz fosfogipsa Tunisa // Stroitelnyye materialy. – 2010. – Pp. 28-30.
4. Chernyshova R.A. Pererabotka fosfogipsa v vysokokachestvennyye vyazhushchiye materialy // Stroitelnyye materialy. – 2008. № 8. Pp. 4-6.
5. Sarsenbayev B.K., Sarsenbayev N.B., Aymenov A.ZH., Sauganova G.R. Issledovaniye prigodnosti fosfornykh shlakov v kachestve syryevykh materialov v stroitel'stve // Konferentsiya: «Prirodopodobnyye tekhnologii stroitel'nykh kompozitov dlya zashchity sredy obitaniya cheloveka». Belgorod, 04-05 dekabrya, – 2019. – Pp. 623-626.
6. Razrabotka tekhnologii kompleksnoy pererabotki tverdykh otkhodov proizvodstva mineralnykh udobreniy v tselevyye produkty: otchet o NIR (promezhutochnyy) / KazNTU. – Almaty, 2012. – 150 p. Inv. № 0212RKO 1505.
7. Razrabotka tekhnologii kompleksnoy pererabotki tverdykh otkhodov proizvodstva mineralnykh udobreniy v tselevyye produkty: otchet o NIR (promezhutochnyy) / KazNTU. – Almaty, 2013. – 84 p. Inv. № 0213RK 02004.