

Эколого-экономические перспективы использования фосфогипсобетонов

Ю.Д. ЧИСТОВ, проф., доктор техн. наук;
А.С. ТАРАСОВ, В.Н. ЙОСТ, аспиранты

Одним из источников загрязнения окружающей среды является отход химической промышленности — фосфогипс, образующийся при производстве минеральных удобрений. На 1 т полезного продукта приходится до 4,5 т фосфогипсовых отходов, содержащих в своем составе более 90 % двухводного гипса. Имеющиеся запасы отхода фосфогипса составляют более 200 млн т и увеличиваются ежегодно, а доля его утилизации не превышает 10 %.

Колоссальное количество фосфогипса, находящееся под открытым небом, подвергается воздействию атмосферных осадков, что позволяет ему практически беспрепятственно поступать в грунтовые воды. Водный бассейн на десятки километров в регионах подвержен губительному воздействию фосфорной, серной кислот и их солей, соединений редкоземельных металлов. Кроме того, испаряющиеся в атмосферу соединения фтора загрязняют биосферу. Объективные предпосылки для разработки эффективных решений имеются в достаточном количестве. Наиболее целесообразным решением было бы использовать фосфогипсовые отходы для изготовления стеновых камней с последующим применением при возведении жилых, гражданских и промышленных зданий.

Проведенные многочисленные исследования в области утилизации фосфогипсовых отходов можно условно разделить на три направления:

1. Использование фосфогипса в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих α - и β -модификаций.
2. Производство строительных изделий из фосфогипса, минуя стадию переработки его в гипсовые вяжущие: декоративные и облицовочные плитки, стеновые блоки с использованием как различных приемов прессования, так и различных приемов физико-химической активации.
3. Применение в качестве добавки и наполнителя в смешанных вяжущих.

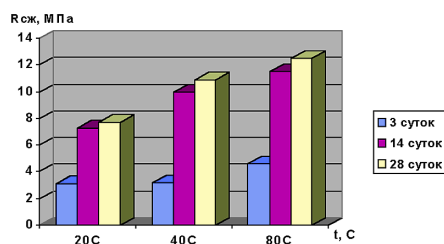
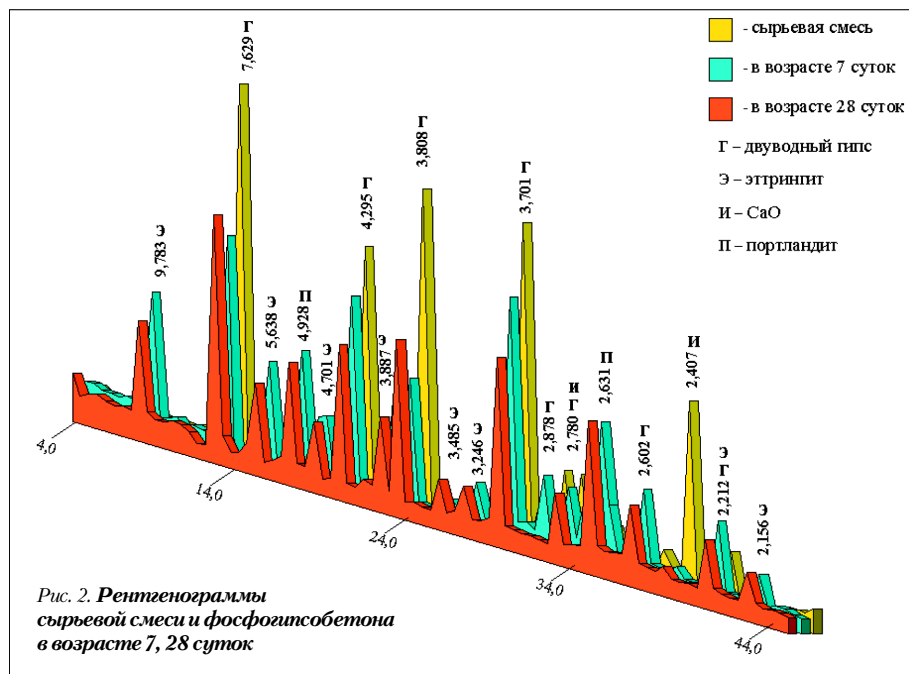


Рис.1. Зависимость прочности фосфогипсобетона во времени от температуры тепловой обработки

Большой научный интерес и практическая ценность представляют работы, проведенные в МИСИ (МГСУ), направленные на создание простой малоэнергоёмкой технологии изготовления водостойких изделий на основе фосфогипса в естественном состоянии. На оптимальных составах фосфогипсовых смесей получен бетон марок 35...75, средней плотностью 1140–1350 кг/м³, с коэффициентом размягчения 0,72...0,75 и морозостойкостью F15...F35.

2. фосфогипс, глиноземистый цемент, известь, активный кремнезем;
3. получение фосфогипсобетона на этих составах без применения тепловой обработки.

Известно, что основным продуктом гидратации глиноземистого цемента является CAH_{10} . При повышении температуры до 30°C он переходит в C_2AH_8 , а при температуре свыше 30°C — в C_3AH_6 , причем последний характеризуется пониженными вяжущими свойствами



Существуют и другие, не менее интересные разработки в этой области, но всех их объединяет концепция использования фосфогипса в качестве наполнителя в композиционных вяжущих, в лучшем случае, в качестве двухводного сульфата кальция, частично дегидратирующегося в процессе тепловой обработки изделий.

Мы предлагаем другой подход, позволяющий рассматривать двухводный фосфогипс в качестве активного компонента системы, модифицированной комплексом химических и минеральных добавок, таких как: известь негашеная, активная минеральная добавка, глиноземистый цемент.

Исследования проводились на композициях следующих составов:

1. фосфогипс, глиноземистый цемент, известь;

по сравнению с C_2AH_8 , и с CAH_{10} . Кроме того, перекристаллизация гексагональных низкоосновных гидроалюминатов кальция в стабильный кубический C_3AH_6 сопровождается появлением напряжений в твердеющей композиции и значительным уменьшением прочности. Процесс перекристаллизации зависит не только от температуры, но и от pH-среды: чем эти два фактора выше, тем интенсивнее протекает указанный процесс. Этим объясняются запреты на применение глиноземистого цемента при повышенных температурах, а также на получение смешанных вяжущих на основе глиноземистого цемента с добавлением извести или портландцемента (повышается щелочность среды).

Ввод в глиноземистый цемент двухводного гипса значительно ослабляет воздействие повышенных температур на его твердение. В этом

случае, C_3AH_6 , взаимодействуя с гипсовой составляющей, образует гидросульфалоюминаты кальция, способствующие росту прочности системы.

Исследования затвердевшего вяжущего, состоящего из фосфогипса, извести и глиноземистого цемента, подтвердили вышеперечисленные положения и позволили создать бетон с прочностью до 13 МПа через 28 суток твердения в нормальных условиях. Экспериментально установлено, что с увеличением температуры тепловой обработки прочность бетона растет (рис.1).

Процесс твердения исследуемого композиционного вяжущего можно объяснить с определенной степенью достоверности, базируясь на следующих научных положениях.

Во-первых, скорость образования этtringита находится в прямой зависимости от основности алюминатов. Так, полное связывание гипса при гидратации C_3A и $C_{12}A_7$ наблюдается уже через 1 сутки, при взаимодействии с CA — через 3 суток, а с CA_2 — через 28 суток твердения в воде. При этом скорость реакции предопределяет габитус кристаллов этtringита: тонкие волокна образуются при быстром протекании реакции, а при медленном — возникают крупные широкие призмы. Выбор глиноземистого цемента в качестве одного из компонентов системы обусловлен наличием в нем алюмосиликатов кальция и быстрым набором прочности уже в суточном возрасте.

Во-вторых, образование этtringита допустимо только на этапе, когда еще не сформировалась структура бетона. Поэтому необходимо задействовать как можно большее количество фосфогипса, участвующего в образовании гидросульфалоюминатов кальция именно в начальный период твердения.

В-третьих, для вступления в реакцию максимального количества фосфогипса необходимо, чтобы в твердеющей композиции было достаточное количество C_3AH_6 . Однако, гидратируясь, глиноземистый цемент образует C_3AH_6 в незначительном количестве. Этот недостаток можно устранить, увеличив температуру твердения или повысить щелочность среды в твердеющей композиции, изменив, таким образом, состав продуктов гидратации глиноземистого цемента. Так как исследования проводились с целью создания малоэнергоемкой технологии, температурный фактор, как приоритетный, не рассматривался.

Ввод извести позволяет повысить щелочность среды и создает наилучшие условия для кристаллизации этtringита. Кроме того, CaO нейтрализует примеси кислот в фосфогипсе, переводя их в безвредные, труднорастворимые соли, что подтверждается соответствующими экологическими сертификатами.

В-четвертых, для прекращения образования этtringита в более поздние сроки твердения, необходимо уменьшить рН-среды, что достигается вводом в композицию активной

минеральной добавки. Кроме того, кристаллизация гидросиликатов кальция приводит к значительному приросту прочности и повышению водостойкости материала.

Рентгенографические исследования затвердевшей композиции (рис.2) подтверждают вступление фосфогипса в химические реакции с образованием гидросульфалоюминатов кальция, что характеризуется значительным уменьшением характерных для него пиков d, A : 7,629, 4,295, 3,808, 3,071, 2,878, 2,780, 2,686, 2,602. Ярко выраженные пики этtringита — d, A : 9,783, 5,638, 4,701, 3,485, 2,156 на рентгенограмме, сделанной после трех суток твердения, указывают на его присутствие

прочность на сжатие 5 МПа через 3 суток твердения в нормальных условиях и 10 МПа через 28 суток твердения.

Управляя технологическими факторами, оказывающими влияние на процессы гидратации в системе и синтез новообразований, можно проектировать микро- и макроструктуру материала, прогнозировать дальнейшие его свойства.

Для достижения двойного экономического и экологического эффекта изучалась возможность использования в качестве активной минеральной добавки отходов других отраслей промышленности, содержащих в своем составе аморфный кремнезем (микрокремнезем — отход металлургической промышленности, кремнегель — отход от производства фтористоводородной кислоты, кек — отход силикатной промышленности). Результаты исследований подтверждают данную возможность.

Перспектива промышленного внедрения предложенного способа получения стеновых изделий на основе фосфогипсовых отходов заключается в простоте изготовления, небольших капиталовложениях, использовании местных сырьевых материалов, дешевизне в сравнении с аналогичными строительными материалами.

Технология малоэнергоемка, не требует больших производственных площадей и заключается в несложных основных переделах: транспортировка сырьевых материалов, дозирование, смешивание, формирование, транспортировка изделий на склад готовой продукции. Принципиальная технологическая схема

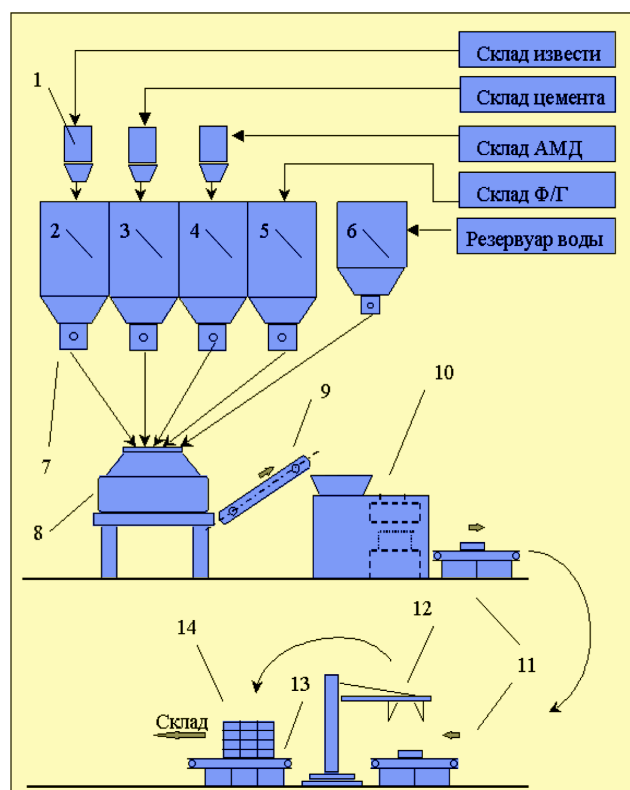


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема производства стеновых камней из фосфогипсобетона:

1 — циклоны (фильтры); 2 — бункер извести; 3 — бункер цемента; 4 — бункер активной минеральной добавки (АМД); 5 — бункер фосфогипса (Ф/Г); 6 — ёмкость для воды; 7 — дозатор; 8 — бегуны; 9 — ленточный конвейер; 10 — гидравлический пресс; 11 — ленточный транспортер отформованных изделий; 12 — автоматический радиальный поддонник; 13 — ленточный транспортер; 14 — поддон с готовыми изделиями

в бетоне. К 28 суткам твердения величина пиков незначительно уменьшается, что говорит об остановке процесса образования этtringита и его частичном разложении.

Таким образом, рабочая гипотеза о вступлении фосфогипса в химические реакции с продуктами гидратации глиноземистого цемента с образованием этtringита только в начальный момент процесса формирования структуры материала полностью подтверждается.

Бетон, изготовленный без тепловой обработки из композиционного вяжущего, имеет

производства представлена на рис.3.

В утилизации фосфогипсовых отходов, прежде всего, должны быть заинтересованы предприятия, их производящие. Имея свободные территории и простаивающие производственные корпуса, было бы целесообразно разместить именно там технологические линии по производству строительных материалов из фосфогипса.

Массовое использование стеновых камней из фосфогипсобетона для жилищного и гражданского строительства позволит отказаться от известных традиционных материалов.