

УДК 666.9.022

А. К. Левашова, Л. И. Сычева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: lis@rctu.ru**ИЗУЧЕНИЕ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА****Аннотация**

В работе представлены результаты исследований по влиянию температуры обжига на вяжущие свойства продуктов дегидратации фосфогипса. Установлено, что продукты дегидратации фосфогипса, взятого из отвалов, обладают слабовыраженными вяжущими свойствами. Ангидритовое вяжущее, полученное обжигом фосфогипса при 900-1000°C является быстротвердеющим и высокопрочным.

Ключевые слова: фосфогипс, дегидратация, гипсовые вяжущие

В настоящее время остро стоит вопрос переработки отходов крупных производств, одним из которых является производство экстракционной фосфорной кислоты. Отход этого производства - фосфогипс и, несмотря на ведущиеся разработки, его количество в отвалах с каждым годом увеличивается, что приводит к активному загрязнению окружающей среды.

Утилизация фосфогипса ведется в том числе и путём производства гипсовых вяжущих веществ на его основе. Однако на свойства гипсовых вяжущих веществ в значительной мере влияет количество и вид примесей, присутствующих в фосфогипсе [1].

Несмотря на то, что фосфогипс является сырьем первого сорта (содержание в нем дигидрата сульфата кальция >95%), присутствие в нем разнородных

примесей не позволяет получить качественное гипсовое вяжущее без его предварительной подготовки, в частности отмывки от водорастворимых примесей фосфорной кислоты [1].

Целью данной работы явилось изучение состава и свойств продуктов дегидратации фосфогипса, полученных при разных температурах.

В качестве исходных материалов были использованы фосфогипсы Балаковского (образец №1) и Воскресенского (образец №2) предприятий по производству минеральных удобрений. Принципиальное различие данных материалов заключается в том, что образец №2 взят из отвала и характеризуется меньшим содержанием примесей (табл.1)

Таблица 1. Химический состав фосфогипсов

Оксид, масс.%	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ в.	H ₂ O	F	F в.	R ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	R ₂ O
образец №1	39,5	56,7	1,16	0,6	19,6	0,58	0,47	1,83	0,04	0,97	0,41
образец №2	39,5	57,0	0,52	0,02	19,5	0,12	0,003	2,55	0,06	0,61	0,05

Количество водорастворимых примесей (P₂O₅ и F) в образце №1 значительно выше, чем в образце №2. Это подтверждается значениями показателей pH суспензий этих материалов. Показатель pH суспензии образца №1 составил 3,0, а суспензии образца №2 – 5,0.

Согласно результатам дифференциально-термического анализа фосфогипс претерпевает следующие термические превращения: образец №1 имеет более низкие максимумы эндотермических эффектов (140 и 180°C) по сравнению с образцом №2 (155 и 195°C). Эти эндотермические эффекты соответствуют образованию полугидрата и растворимого ангидрита сульфата кальция. При температурах 425 и 458°C соответственно

наблюдаются максимумы экзотермических эффектов, при которых происходит образование нерастворимого ангидрита. Это указывает на то, что образец №2, взятый из отвала, имеет более упорядоченную кристаллическую структуру.

Анализ гранулометрического состава фосфогипсов показал, что средний размер частиц образца №1 (69,03 мкм) больше среднего размера частиц образца №2 (58,58 мкм).

Первоначально дегидратация фосфогипсов была проведена в условиях изотермической выдержки в течение двух часов при 140 и 250°C. Далее аналитико-весовым методом был определен фазовый состав продуктов низкотемпературного обжига фосфогипсов (табл. 2).

Таблица 2. Фазовый состав продуктов низкотемпературного обжига фосфогипса

t _{обжига} , °C	Образец №1			Образец №2		
	ДГ	ПГ	РА	ДГ	ПГ	РА
140	29,4	57,5	-	63,6	31,8	-
250	2,1	-	77,8	10,7	56,5	31,5

Анализ фазового состава, продуктов обжига указывает на то, что фосфогипс из отвала (№2)

дегидратируется труднее, чем фосфогипс, взятый непосредственно с технологической линии (№1), что

сказывается на свойствах получаемого вяжущего. В образцах, полученных при 250°C, весь растворимый ангидрит за трое суток их воздушного хранения перешел в полугидрат сульфата кальция.

Вероятно, различная степень дегидратации фосфогипсов обусловлена дефектностью структуры: фосфогипс №1 содержит больше примесей, в том числе сокристаллизованных с дигидратом сульфата кальция. Кроме того, это может быть так же связано с большей удельной поверхностью фосфогипса №1 по сравнению с фосфогипсом №2.

Показатель pH суспензий продуктов низкотемпературного обжига фосфогипсов остается приблизительно таким же, как у исходных

материалов. Водорастворимые примеси фосфорной кислоты и фторидов сохраняются в материале в процессе обжига фосфогипсов.

Нормальная густота продуктов дегидратации (табл. 3), полученных в результате обжига фосфогипса при 140 и 250°C, значительно превышает нормальную густоту вяжущих, полученных из природного гипсового камня. Эти продукты обладают вяжущими свойствами и, несмотря на высокую нормальную густоту, имеют короткие сроки схватывания, что обусловлено присутствием в продуктах дегидратации дигидрата сульфата кальция, который является ускорителем схватывания гипсовых вяжущих.

Таблица 3. Сроки схватывания и нормальная густота низкообжиговых продуктов дегидратации фосфогипсов

t обжига, ° С	Образец №1			Образец №2		
	НГ, %	Сроки схватывания, мин		НГ, %	Сроки схватывания, мин	
		Начало	Конец		Начало	Конец
140	98	3	10	70	3	11
250	150	4	9	75	3	6

Продукты дегидратации, полученные при 140 и 250°C, схватываются, однако значительной прочностью не набирают: на седьмые сутки твердения прочность образцов не превышала 2 МПа.

На втором этапе работы фосфогипсы были обожжены при 900°C с целью получению высокообжигового гипсового вяжущего. В результате обжига обоих фосфогипсов образовались плотные спеки, которые были подвергнуты измельчению в планетарной мельнице до удельной поверхности 4000 см²/г. Значительно изменился показатель pH суспензии продуктов обжига по отношению к исходному материалу: он составил 6-6,5, что говорит о связывании водорастворимых примесей в труднорастворимые соединения.

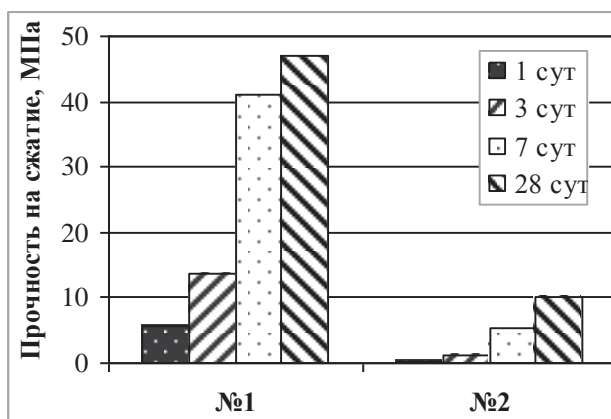


Рис. 1. Прочность образцов из вяжущего, полученного обжигом фосфогипса при 900°C

Нормальная густота вяжущих из фосфогипсов №1 и №2 составила 27 и 28% соответственно. Начало схватывания – 60-65 минут, конец 90-105 минут. Следует заметить, что гидратация ангидритового вяжущего из фосфогипса происходит без добавления активаторов твердения. Высокообжиговое вяжущее

из фосфогипса №1 имеет значительно большую прочность, чем вяжущее, полученное из отвального фосфогипса №2 (рис.1), поэтому дальнейшие исследования проводили на вяжущих, полученных из фосфогипса №1.

Фосфогипс был обожжен при 800, 900 и 1000°C. Показатель pH суспензии продуктов обжига увеличивался по мере повышения температуры и составил 5,8; 6,1 и 8,0 соответственно. Это обусловлено переходом «кислых» водорастворимых соединений и появлением свободного СаО, образующегося при частичном разложении СаSO₄ при 1000°C. Со временем хранения суспензии водородный показатель снижался, в результате гидратации вяжущего (рис. 2).

Нормальная густота (НГ) высокотемпературных продуктов обжига фосфогипса находится в пределах 25-28%, сроки схватывания у образцов, полученных при 800°C – 2-3 часа, а при 900 и 1000°C 1-2 ч (табл. 4).

Таблица 4. Свойства высокообжиговых вяжущих, полученных из фосфогипса

t _{обжига} , °С	НГ, %	Сроки схватывания, ч	
		Начало	Конец
800	27,5	2	3
900	27,0	1,25	2,0
1000	25,0	1,0	1,75

Возможно, из-за того, что вяжущее, полученное обжигом при 800°C, имеет в своем составе некоторое количество водорастворимых «кислых» примесей, которые замедляют его схватывание и твердение, оно не набирает прочности, выше 10 МПа, тогда как вяжущие, полученные при 900 и 1000°C имеют высокую прочность и гидратируются значительно быстрее (рис 3.).

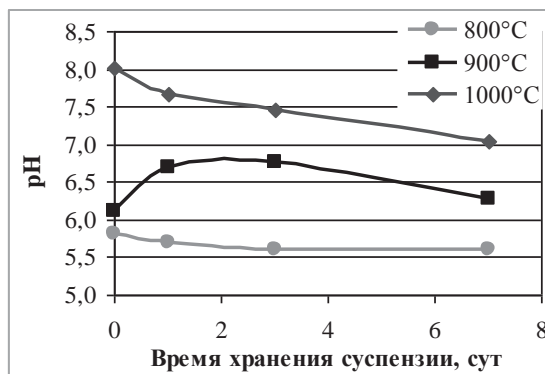


Рис. 2. Изменение pH суспензии ангидритовых вяжущих из фосфогипса

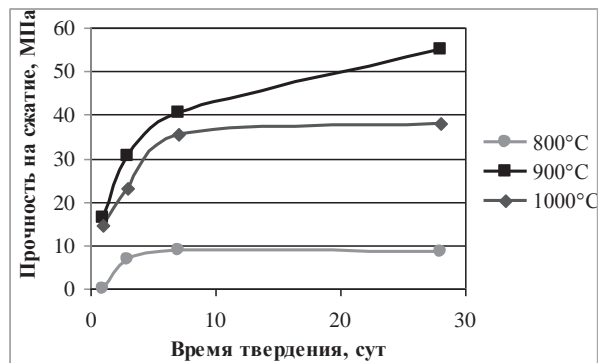


Рис. 3. Прочность образцов из ангидритовых вяжущих из фосфогипса

Таким образом, результаты исследований показали, что вяжущие, полученные из фосфогипса, взятого из отвалов гидратируется медленнее, чем вяжущие, полученные из фосфогипса с технологической линии. Продукты низкотемпературной дегидратации фосфогипса

имеют слабовыраженные вяжущие свойства и не могут быть рекомендованы в качестве гипсового вяжущего. Высокообжиговые вяжущие из фосфогипса обладают быстрым набором прочности и твердеют без добавок активаторов.

Левашова Анастасия Константиновна студент кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Сычева Людмила Ивановна к.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А. и др. Фосфогипс и его использование – М.: Химия, 1990 (IV кв.) – 224 с.

*Levashova Anastasia Konstantinovna, Sycheva Ludmila Ivanovna**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: lis@rctu.ru

STUDY OF BINDING PROPERTIES OF THE PRODUCTS OF DEHYDRATION OF PHOSPHOGYPSUM

Abstract

The paper presents the results of the research on the effect of the firing temperature on the binding properties of the products of dehydration of phosphogypsum. It was found that the products of dehydration of phosphogypsum taken from dumps have mild astringent properties. Anhydrite binder obtained by calcining phosphogypsum at 900-1000 ° C is fast setting and high strength.

Key words: phosphogypsum, dehydration, gypsum binding.