

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОБАВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА

Н. Ю. Макаревич¹, В. Н. Яглов²

¹ Аспирант кафедры «Инженерная экология», Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: selyavi8@mail.ru

² Д. х. н., профессор кафедры «Инженерная экология», Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

Реферат

В Республике Беларусь ежегодно в ходе деятельности промышленных предприятий образуется порядка 62 млн т различных отходов. Для эффективного использования всего потенциала природных ресурсов следует стремиться к безотходным технологиям. Переработка нескольких видов промышленных отходов представляют собой альтернативную основу для получения модернизированных составов строительных смесей и изделий.

Для совместной переработки фосфогипса с другими промышленными отходами в композиционное вяжущее были отобраны добавки в виде: гранитной пыли, керамзитной пыли, шлама химводоочистки. Изучены некоторые физико-химические свойства отходов: химический и гранулометрический составы, показатель коэффициента активности и гидравлический коэффициент активности отходов.

Ключевые слова: фосфогипс, гранитные отсевы, шлам химводоочистки, керамзитная пыль, композиционные смеси, переработка отходов, вяжущее.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ADDITIVES FOR THE PRODUCTION OF COMPOSITE BINDERS BASED ON PHOSPHOGYPSUM

N. Yu. Makarevich, V. N. Yaglov

Abstract

In the Republic of Belarus, about 62 million tons of various wastes are generated annually during the activities of industrial enterprises. In order to effectively use the full potential of natural resources, it is necessary to strive for waste-free technologies. The processing of several types of industrial waste represents an alternative basis for obtaining modernized compositions of building mixes and products.

Additives in the form of granite dust, expanded clay dust, chemical water treatment sludge were selected for the joint processing of phosphogypsum with other industrial waste into a composite binder. Some physico-chemical properties of waste have been studied: chemical and granulometric compositions, activity coefficient index and hydraulic activity coefficient of waste.

Keywords: technogypsum, phosphogypsum, granite screenings, chemical water treatment sludge, expanded clay dust, composite mixtures, waste recycling, binder.

Введение

Важным вектором развития научных направлений является вовлечение в оборот промышленных отходов для создания материалов с улучшенными показателями физико-химических свойств, с использованием базы образующегося и накопившегося некондиционного сырья. Совместная переработка нескольких видов отходов является технической задачей с потенциально высокой перспективой применения в строительной сфере.

Привлечение в строительный сектор альтернативных по физико-химическим характеристикам и ценовой политике сырья в производство композиционных материалов и изделий – приоритетная технологическая задача. Динамичное развитие общества и науки обусловило острую потребность в различных видах строительных материалах для удовлетворения высокого темпа строительства. Некоторые виды природных ресурсов истощаются, а некоторые и вовсе отсутствуют на территории страны, что влечет за собой ряд трудностей.

Для рационально использования природных ресурсов, в том числе и накопленных техногенных отходов, в условиях современного мира решающими являются ресурсосберегающие методы и технологии переработки техногенного сырья. Повсеместное применение смесей на основе гипса в строительстве свидетельствует о высоком спросе на данный вид продукции и интересе его производства для удовлетворения внутреннего рынка, а со временем и с перспективой выхода на внешний.

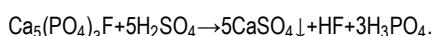
В Республике Беларусь с 1974 г. было выявлено «Бриневское» месторождение (Гомельская обл. Петриковский р-он) природного гипсового минерала. По предварительным данным геологических работ запасы гипса и ангидрида составляет порядка 380 млн т разной категории качества, объединенных в четыре горизонта с толщиной залегания породы от 1–50 м. Занимаемая месторождением площадь порядка 20 кв. км. Добыча ресурса по техническим условиям планируется подземным способом (шахта) производительной мощ-

ностью горнодобывающего комплекса – до 1 млн т/год. Существует ряд сложностей реализации данного проекта в рамках государственной экономики. В настоящее время месторождение «Бриневское» находится в списке объектов концессии Республики Беларусь для привлечения капитала инвесторов [1].

Следовательно, закупка данного сырья производится в других странах, дополнительно прибавляя к цене продукции еще логистические и транспортные услуги. Спрос и потребление продукции из гипса на строительном рынке Республики Беларусь высоки. Поэтому необходимость переработки фосфогипса (ФГ) в композиционные вяжущие с повышенными качественными характеристиками для применения в различных условиях для промышленного и гражданского строительства актуальна на сегодняшний день.

Целесообразно рассмотреть потенциально схожие отходы по структуре и составу при их совместной переработке. В виде основного компонента следует использовать фосфогипс, а в качестве добавок – другие виды некондиционных материалов промышленных комплексов Республики Беларусь. Такой поход применим к возможной переработке фосфогипса в композиционное вяжущее с добавлением шлама химводоочистки для нейтрализации кислотной среды отхода, гранитной или керамзитной пыли для повышения физико-химических свойств композита.

Фосфогипс отход ОАО «Гомельский химический завод» комкающийся серо-белый порошок практически аналог природного гипса. Основным отличием является наличие в составе фосфогипса различных примесей, образующихся при сернокислотной переработке горной породы в востребованную продукцию: фосфорная кислота и комплексные удобрения. Процесс сернокислотной обработки описан следующим химическим уравнением [2]:



С конца 1965 года и по настоящее время на территории завода терриконы из фосфогипса достигли в отметку свыше 100 м и объема – более 22 млн т. Данный гипсонакопитель занимает территорию порядка 90 га. Отход практически не используется и не перерабатывается.

Аналогичная экологическая проблема также затрагивает ряд стран: Соединенные Штаты Америки (США), Китайская Народная Республика (КНР), Япония, Тунисская Республика, Украина, Турция, Бельгия, Бразилия, Германия, Англия и другие. По литературным источникам только Япония перерабатывает отход в полном объеме. Германия и Франция имеют успешные практические разработки. В Российской Федерации перерабатывает фосфогипс Воскресенский и Уваровский химические заводы, Кедайнинском экспериментальном заводе [3].

Так как природные запасы минералов со временем исчерпываются, данный отход привлекает к себе значительное внимание в виде основного составляющего в композиционных смесях. Существует ряд недостатков данного отхода: примеси, кислая среда, содержание редкоземельных элементов (РЗЭ). Учитывая все эти факторы, переработку ФГ следует рассматривать системно:

- 1) извлечение соединений редкоземельных металлов;
- 2) переработка остатка фосфогипса и других видов промышленных отходов Республики Беларусь в композиционное вяжущее.

Извлечение РЗЭ из фосфогипса рассматривается несколькими способами:

- минеральными кислотами;
- конверсионным способом;
- биогеотехнологическим выщелачиванием.

Данные процессы имеют ряд недостатков, которые препятствуют их полноценной реализации и масштабного использования, в силу несовершенства и трудоемкости, что отражается на финансовой составляющей и конечном результате. Разработка в данном направлении техпроцессов и предлагаемых методов в настоящее время актуальна.

Рассматривая вторую часть системы переработки: разработка композиционного состава из фосфогипса и других видов отходов, после извлечения РЗЭ с применением кислот (популярное направление исследований данным способом), отход имеет кислую среду, что затрудняет дальнейшую переработку и требует обязательного

этапа нейтрализации до pH = 7–7.5. Для этого процесса предлагается использовать гидроксид кальция или мел.

Промышленные отходы в качестве активных минеральных добавок

Для повышения физико-химических показателей смесей на основе фосфогипса необходимой частью являются активные минеральные добавки, которые при перемешивании в технологическом процессе и взаимодействии с водой имеют возможность твердеть без обжига. Как правило, добавки в композиционных составах мелкодисперсные, что не требует дополнительных затрат на их помол перед использованием. К таким добавкам можно отнести некоторые виды промышленных отходов, образующихся на территории Республики Беларусь:

- гранитные отсевы (пыль);
- керамзитная пыль;
- шлам химводоочистки (ХВО).

Вышеперечисленные промышленные отходы в данное время в значительных объемах хранятся на отведенных территориях и не перерабатываются, либо используются / перерабатываются в недостаточном объеме от их образования. Для составления композиционных смесей были изучены некоторые физико-химические свойства отходов: химический состав, гранулометрический состав, показатель коэффициента активности и гидравлический коэффициент активности отходов.

Гранитные отсевы и пыль – экологически безопасное сырье, образуются при обработке, транспортировке, дроблении, просеивании, шлифовке, пиления и других технологических операциях с каменными породами (рисунок 1). В Республике Беларусь основным градообразующим предприятием по добыче и переработке гранитных пород является РУПП «Гранит» г. Микашевичи Брестской области.

Взрывным способом производится добыча гранита в открытом карьере. Производительность предприятия порядка 21 млн т строительных материалов в год. Площадь, занимаемая карьером, более 375 га, а глубина 150 м.



а – вид со спутника по данным интернет-ресурса Google Карты (масштаб – 1:1000м);

б – фотография образца гранитной пыли РУПП «Гранит»

Рисунок 1 – Открытый карьер РУПП «Гранит»



За период деятельности осуществляющей в карьере (выпуска щебня разных фракций и кусковых пород для изделий) накопились отходы: гранитные отсевы и пыль – свыше 60 млн т, что позволяет отнести их к разряду многотоннажных. Отход частично используется как заполнитель или добавка [4] в бетоны, в качестве фильтровального компонента и других целях.

Удельная поверхность 2300–2800 см²/г в зависимости от фракции отсева, насыпная плотность – 1,4–1,6 г/см³, не имеет радиационной активности (неопасные отходы). Цвет преимущественно темно-серый, местами в карьере буро-красный с вкраплениями минералов. Объемы

образования отхода (фракция 0–10 мм) порядка 15–25 % от всей взрывной породы в карьере, а также пыль из влажных пылеулавливателей на предприятии и при станочных обработках кусковых пород, превышают темп их использования. Средние химические показатели состава гранитной пыли представлены в таблице 1.

Для определения гранулометрического состава гранитной пыли был взят образец гранитной пыли РУПП «Гранит». Усредненный результат просеянных пяти проб массой по 100 г приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Усредненный химический состав гранитной пыли РУПП «Гранит»

Компоненты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃ / FeO	MnO	TiO ₂	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅
Массовая доля, % мас.	60–63.5	15–15.5	4–4.5	2.5–3.0	2.0–2.5	3.0–4.5	5.0–8.5	0.05–0.2	0.8–1.0	0.4–0.6	0.1–0.15	0.1–0.15

Таблица 2 – Гранулометрический состав гранитной пыли

Фракция частиц, мкм \ Выход, %	+0,315	+0,2 -0,315	+0,125 -0,2	+0,094 -0,125	+0,063 -0,094	-0,063	Σ
Максимальное, %	2,050	0,850	1,07	0,050	1,015	94,965	100
Минимальное, %	1,080	0,600	0,43	0,200	1,045	96,645	100
Среднее из 5 проб, %	1,565	0,725	0,650	0,125	1,030	95,805	100

По данным гранулометрического состава видно, что преобладающей по массе (более 95 %) является фракция с размером частиц менее 0,063 мкм. Высокое содержание в пыли алюмосиликатов и большой удельной поверхности частиц способны проявлять вяжущие свойства в композиционных составах.

Керамзитная пыль – побочный мелкодисперсный материал при получении керамзитных гранул во время высокотемпературной обработки в печах. Ежегодно образуется порядка 3 тыс. т (рисунок 2), что свидетельствует о крупнотоннажном отходе в Республике Беларусь, учитывая период производительности комплекса. Цвет может быть от насыщенно коричневого до красно-коричневого, насыпная плотность отхода 1200–1400 кг/м³, удельная поверхность – 700–850 м²/кг. Отход относится к 4 классу опасности. Химический состав представлен в таблице 3.



Рисунок 2 – Керамзитная пыль ЗАО «Лидский завод керамзитового гравия»

Таблица 3 – Усредненный химический состав керамзитной пыли ЗАО «Лидский завод керамзитового гравия»

Компоненты	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃ / FeO	MnO	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅
Массовая доля, % мас.	58–62	17,5–18	2,0–4,5	2,5–3,0	0,5–0,85	1,8–2,3	7,0–9,8	0,05–0,2	0,8–0,95	0,1–1,2	0,15–0,23

Исследовалось применение керамзитовой пыли в качестве минеральной добавки в цементных вяжущих [5]. Для определения гранулометрического состава керамзитной пыли был использован ситовой способ. Отобрали образцы керамзитной пыли ЗАО «Лидский завод ке-

рамзитового гравия», собранные в сухом виде. Просеивали пять проб весом по 100 г, данные исследования представлены в таблице 4.

Из таблицы 4 можно сделать вывод, что преобладающей фракцией пыли (более 95 %) составляют частицы менее 0,063 мкм.

Таблица 4 – Гранулометрический состав керамзитной пыли ЗАО «Лидский завод керамзитового гравия»

Фракция частиц, мкм \ Выход, %	+0,315	+0,2 -0,315	+0,125 -0,2	+0,094 -0,125	+0,063 -0,094	-0,063	Σ
Максимальное, %	0,205	0,280	1,095	0,095	1,980	96,345	100
Минимальное, %	0,405	0,310	1,205	0,115	2,48	95,485	100
Среднее из 5 проб, %	0,310	0,295	1,15	0,105	2,230	95,915	100

Шлам химводоочистки – минеральный продукт, образующийся при обезжелезивании/умягчении (известкование, коагуляция) больших объемов воды и подачи пара на тепловых электроцентралях для обеспечения городских массивов и промышленных комплексов тепло- и водоснабжением (рисунок 3). Проблема данного отхода со-

стоит в том, что он накапливается на открытых необорудованных площадках без специальных мер защиты окружающей среды, занимая сельскохозяйственные территории и с удельным экологическим риском возможно изменение химического состава рядом расположенных водоемов.



а – пруды-шламонакопители на Минской ТЭЦ-4 вид со спутника по данным интернет-ресурса Google Карты (масштаб – 1:100 м);

б – фотография шлама химводоочистки Минской ТЭЦ-4 РУП «Минскэнерго»

Рисунок 3 – Минская ТЭЦ-4 РУП «Минскэнерго»



По данным статистического комитета Республики Беларусь за 2022 г. всего было использовано 1270 млн м³ водных ресурсов [6]. Из них 464,4 млн м³ использовались в целях водоснабжения для ТЭЦ и других предприятий, это свидетельствует о образовании большого количества отходов – порядка 130 тыс. тонн шлама ХВО.

Таблица 5 – Усредненный химический состав шлама химвodoочистки Минской ТЭЦ-4 РУП «Минскэнерго»

Компоненты (оксиды)	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Следовые соединения оксидов др. металлов
Массовая доля, % мас.	82–87	2,5–3,5	3–5	6–8	1–1,5

Данный вид отхода нетоксичный – 5 класса опасности (неопасные), по физическим параметрам – мелкодисперсный, что является преимуществом при использовании его в качестве минеральной добавки, избегая процесса помола. Усредненный химический состав шлама представлен в таблице 5 и гранулометрический состав шлама химвodoочистки Минской ТЭЦ-4 РУП «Минскэнерго» приведен в таблице 6.

Насыпная плотность отхода 650–860 кг/м³, высокая удельная поверхность порядка 750–1250 м²/кг, водородный показатель pH ≈ 9–9,5 не представляют радиационной опасности, т. к. следовые тяжелые элементы значительно ниже фоновых и нормированных показателей. Применяют данный шлам при производстве кирпича, битумных смесей, цементных растворов [7]. Преобладает количество Ca⁺ в своем составе, поэтому целесообразно применить шлам для создания вяжущих как активную добавку в составе композита.

Таблица 6 – Гранулометрический состав шлама химвodoочистки Минской ТЭЦ-4 РУП «Минскэнерго»

Фракция частиц, мкм \ Выход, %	+0,315	+0,2 –0,315	+0,125 –0,2	+0,094 –0,125	+0,063 –0,094	–0,063	Σ
Максимальное, %	0,275	0,145	0,120	0,375	0,140	98,945	100
Минимальное, %	0,195	0,105	0,084	0,275	0,110	99,231	100
Среднее из 5 проб, %	0,235	0,125	0,102	0,325	0,125	99,088	100

Из таблицы 6 видно, что преобладающий размер частиц шлама (более 99 %) составляет фракция менее 0,063 мкм.

Для дальнейшей работы с образцами гранитной и керамзитной пыли был определен коэффициент активности по экспресс-методу В. В. Строковой.

Для этого отобрали по три навески каждого образца мельчайшей фракции в коническую колбу и отмеряли 200 грамм 30 %-го гидроксида натрия, тщательно перемешали в течение 10 минут с полным перекрытием воздуха пробкой в колбе. После чего колбу устанавливали на водянную баню (90 °C) на 120 минут. Образовавшийся остаток отфильтровали, несколько раз промывали дистиллированной водой и просушили при температуре 60 °C в течении 2–2,5 часов до

стабильной массы и взвешивали. Для расчета коэффициента активности использовали формулу 1 [8]:

$$K_a = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \%, \quad (1)$$

где m₁ – масса сырья исходной навески, г.; m₂ – масса остатка, после сушки, г.

Для расчета гидравлической активности использовали формулу 2:

$$\Gamma_{amd} = \sqrt{\ln K_a}, \quad (2)$$

где K_a – коэффициент активности минерального отхода, рассчитанный методом Строковой, %.

Таблица 7 – Результаты расчётов по образцам гранитной и керамзитной пыли

Вид отхода: Керамзитная пыль	Коэффициент активности, %	Коэффициент гидравлической активности по формуле 2	Вид отхода: Гранитная пыль	Коэффициент активности, %	Коэффициент гидравлической активности по формуле 2
проба 1	34,8	1,88	проба 1	23	1,77
проба 2	35,7	1,89	проба 2	21	1,74
проба 3	34,0	1,87	проба 3	24,5	1,78
Среднее из 3 проб:	34,8	1,88	Среднее из 3 проб:	22,8	1,76

Из расчета по экспресс-методу определения активности гранитной и керамзитной пыли данные отходы определяются как активные (K_a от 21 до 50 %) и коэффициент гидравлической активности отходов относятся к активным ($\Gamma_{amd} > 1$).

Основной задачей данного исследования стало определение гранулометрического состава отобранных образцов отходов, рассмотрение химических составов отходов, определение коэффициента активности и гидравлического коэффициента активности.

Критериями отбора данных видов отходов служит их высокое содержание Al₂O₃ и SiO₂ в химических составах гранитной пыли (K_a = 34,8 %, Гамд = 1,88) и керамзитной пыли (K_a = 24,5 %, Гамд = 1,76). При взаимодействии с ФГ образуются сложные нерастворимые формы солей, тем самым повышая показатели прочности и гидростойкости композиционного материала. Шлам химвodoочистки с pH = 9–9,5 рекомендуется использовать для обязательного этапа нейтрализации водородного показателя исходной кислой среды фосфогипса, в целях замены извести на некондиционный материал.

Данные отходы мелкодисперсные (более 95 % фракции составляет размер частиц менее 0,063 мкм), планируемое использование их в качестве добавок позволит улучшить свойства композиционных материалов, экспериментально регулируя их пропорциональное со-

отношение в составе для достижения улучшенных качественных показателей прессованных изделий.

Исключение высокотемпературных этапов производства как наиболее дорогостоящих операций процесса оптимизирует топливно-энергетические ресурсы. Переработка промышленных отходов в качественный востребованный материал реализует цели устойчивого развития страны и рациональное использование природных ресурсов [9].

Данный подход к переработке нескольких видов отходов в композиционные составы является основой безотходного производства, рационально используя весь природный потенциал полезных ископаемых, решая множество вопросов экономического, потребительского и экологического секторов на уровне государства.

Список цитированных источников

1. Перечень концессионных объектов Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ecoportal.gov.by>. – Дата доступа: 12.04.2024.
2. Русина, В. В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов: учебное пособие / В. В. Русина. – Братск : ГОУ ВПО «БрГУ», 2007. – 38 с.
3. Отходы фосфорной промышленности [Электронный ресурс] // КиберПедия 2017–2024. – Режим доступа: <https://cyberpedia.su/12x85ea.html>. – Дата доступа: 24.03.2024.
4. Смоляков, А. В. Эффективность в цементе и цементном бетоне диспергированной гранитной породы / А. В. Смоляков // Наука и техника. – 2018. – № 4. – С. 297–305.
5. Керамзитовая пыль как активная добавка в минеральные вяжущие – состав и пущолановые свойства / Л. Рахимов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №19. – С. 57–61.
6. Национальный статистический комитет Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.belstat.gov.by>. – Дата доступа: 24.03.2024.
7. Использование шлама химводоочистки теплоэлектростанций в производстве строительных материалов и изделий / А. В. Каклюгин [и др.] // Молодой исследователь Дона. – 2020. – № 4 (25). – С. 28–33.
8. Экспресс-метод определения активности кремнеземного сырья для получения, гранулированного наноструктурирующего заполнителя / В. В. Строкова [и др.] // Строительные материалы. – № 1. – 2013. – С. 38–39.
9. Цели устойчивого развития [Электронный ресурс] // Организация Объединенных Наций в Беларуси. – Режим доступа: <http://un.by/oon/globalnaya-povestka/tseli-ustojchivogo-razvitiya>. – Дата доступа: 22.03.2024.

References

1. Perechen' koncessionnyh ob'ektov Respubliki Belarus' [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <https://ecoportal.gov.by>. – Data dostupa: 12.04.2024.
2. Rusina, V. V. Mineral'nye vyazhushchie veshchestva na osnove mnogotonnazhnyh promyshlennyh othodov: uchebnoe posobie / V. V. Rusina. – Bratsk : GOU VPO «BrGU», 2007. – 38 s.
3. Othody fosfornoj promyshlennosti [Elektronnyj resurs] // KiberPediya 2017–2024. – Rezhim dostupa: <https://cyberpedia.su/12x85ea.html>. – Data dostupa: 24.03.2024.
4. Smolyakov, A. V. Effektivnost' v cemente i cementnom betone dispergirovannoj granitnoj porody / A. V. Smolyakov // Nauka i tekhnika. – 2018. – № 4. – S. 297–305.
5. Keramzitovaya pyl' kak aktivnaya dobavka v mineral'nye vyazhushchie – sostav i puccolanovye svojstva / L. Rahimov [i dr.] // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2013. – № 19. – S. 57–61.
6. Nacional'nyj statisticheskiy komitet Respubliki Belarus' [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://www.belstat.gov.by>. – Data dostupa: 24.03.2024.
7. Ispol'zovanie shlama himvodoochistki teploelektrostancij v proizvodstve stroytel'nyh materialov i izdelij / A. V. Kaklyugin [i dr.] // Molodoj issledovatel' Dona. – 2020. – № 4 (25). – S. 28–33.
8. Ekspres-metod opredeleniya aktivnosti kremnezemnogo syr'ya dlya polucheniya, granulirovannogo nanostrukturuyushchego zapolnitelya / V. V. Strokova [i dr.] // Stroytel'nye materialy. – № 1. – 2013. – C. 38–39.
9. Celi ustoichivogo razvitiya [Elektronnyj resurs] // Organizaciya Ob'edinennyh Nacij v Belarusi. – Rezhim dostupa: <http://un.by/oon/globalnaya-povestka/tseli-ustojchivogo-razvitiya>. – Data dostupa: 22.03.2024.

Материал поступил 15.04.2024, одобрен 08.05.2024, принят к публикации 18.05.2024