

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ФОСФОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ

Бейсекова Т.И., Тургумбаева Х.Х., Лапшина И.З., Шанбаев М.Ж., Абдуалиева Ж.У.

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан (050013, г. Алматы, ул. Сатпаева, 22), e-mail: fosfogips_2012@mail.ru

Проведена систематизация отходов фосфорной промышленности Жамбылского региона по направлениям их применения и для выявления дополнительных резервов их комплексной переработки в качестве сырья. В качестве потенциальных материалов для исследований с целью их вовлечения в производство минеральных вяжущих были выбраны техногенные отходы фосфорной промышленности. Результаты химического анализа проб техногенных отходов ТОО «Казфосфат» показали, что основными компонентами отходов являются оксиды кальция, оксиды кремния, оксиды алюминия, оксиды железа. Присутствие данных оксидов характеризует гидратационные свойства сырьевых компонентов, применяемых для изготовления вяжущих материалов. Проведена предварительная оценка отходов по таким технологическим характеристикам, как модуль основности (M_o) и модуль активности (M_a), которые показали, что все исследуемые отходы в той или иной степени обладают вяжущими свойствами.

Ключевые слова: техногенные отходы, фосфорная промышленность, физико-химические свойства, минеральные вяжущие, строительные композиты, модуль основности, модуль активности.

PHOSPHORIC INDUSTRY TECHNOGENIC WASTE DISPOSAL WITH THE AIM OF OBTAINING BUILDING COMPOSITES

Beysekova T.I., Turgumbayeva K.K., Lapshina I.Z., Shanabayev M.Z., Abdualiyeva Z.U.

Kazakh national research technical university named after K.I. Satpayev, Almaty city, Kazakhstan (020013, Satpayev street, 22), e-mail: fosfogips_2012@mail.ru

Systematization of phosphoric industry waste of Zhambyl region was held, the systematization in the directions of their use, and to identify additional reserves of their complex processing as a raw material. As potential materials for research in order to involve them in the production of mineral binders a technogenic phosphoric industry waste was selected. The results of chemical analysis of anthropogenic waste samples of LLP "Kazphosphate" showed that the major components of waste are oxides of calcium, silicon oxides, aluminum oxides, iron oxides. The presence of these oxides characterizes the hydration properties of raw materials used for the manufacture of binders. We have carried out a preliminary assessment of waste in such technological characteristics as basicity module (M_o) and activity module (M_a), which have showed that all tested waste in some extent, have binding properties.

Keywords: man-made waste, phosphoric industry, physico-chemical properties, mineral binders, construction composites, basicity module, activity module.

В Республике Казахстан имеются огромные запасы фосфоритовых руд, сосредоточенных в основном в недрах бассейна Каратау, расположенного в Жамбылской и частично в Южно-Казахстанской областях. Здесь выявлено до 50 месторождений фосфоритов с учтенными балансовыми запасами в количестве 5 млрд тонн по руде и около 1,2 млрд тонн пятиоксида фосфора (P_2O_5). Поэтому в последнее время фосфорная промышленность является одной из наиболее перспективных и финансово-устойчивых отраслей химического комплекса. Но данное развитие отрасли несет и отрицательные черты в виде образующихся многотоннажных отходов (фосфогипс, гранулированные фосфорные шлаки, вскрышные породы) фосфорной промышленности. В настоящее время в Жамбылской области

накоплено более 30 млн тонн данных отходов, которые занимают обширные площади и оказывают негативное воздействие на компоненты окружающей среды.

Для решения проблем, связанных с утилизацией накопленных и вновь образующихся отходов фосфорной промышленности, предварительно проведен анализ по основным видам целевых продуктов фосфорной промышленности (фосфорсодержащих удобрений, фосфорной кислоты, желтого фосфора), связанных с образованием отходов. Результаты систематизации промышленных отходов Жамбылского региона по объемам накопления позволили выявить формирующийся рынок отходов и возможные объемы их вовлечения в хозяйственный оборот в качестве сырья [5; 6].

Анализ основных видов и объемов отходов фосфорной промышленности представлен на рисунке 1.



Рис. 1. Виды и объемы отходов, получаемых при производстве фосфорсодержащих веществ.

Обзор зарубежной и отечественной литературы [1-3; 7-10] показал, что одним из актуальных направлений строительного материаловедения являются исследования по созданию новых эффективных композитов на основе отходов промышленности, отличающихся низкой себестоимостью и отвечающих современным требованиям долговечности и эксплуатационной надежности.

Важнейшим сырьевым резервом строительного комплекса являются многотоннажные отходы фосфорной промышленности, комплексное использование которых позволит сформировать рациональные структуры новых композиционных материалов в результате физико-химических взаимодействий.

Разработка технологии получения строительных материалов на основе комплексной переработки отходов фосфорной промышленности является актуальной проблемой в области строительных материалов.

Цель исследования является снижение воздействия предприятий фосфорной промышленности РК на компоненты окружающей среды путем использования техногенных отходов в качестве сырья для строительной индустрии.

Материал и методы исследования

Для разработки научно обоснованной технологии получения композиционных материалов для строительства необходимо исследование состава и свойств исходных сырьевых материалов с использованием современных методов. Методы утилизации основаны на физико-химических исследованиях свойств и структуры отходов, позволяющих определить принципиальную возможность (или невозможность) их использования в том или ином производстве. Исходя из этого положения были выявлены резервы по расширению области использования накопленных техногенных отходов фосфорной промышленности и проведены лабораторные исследования химических (табл. 1), физических и специальных (специфических) свойств отходов с использованием стандартных методов физико-химического и химического количественного анализа в соответствии с методиками [4].

Результаты исследования и их обсуждение

В таблице 1 представлены усредненные результаты химического анализа проб девяти различных отходов фосфорной промышленности Жамбылской области. Как видно из таблицы, во всех отходах, которые были выбраны в качестве потенциальных материалов для дальнейшего исследования и получения строительных композитов, основными компонентами являются оксиды кальция и кремния, в большинстве отходов присутствуют также оксиды алюминия и железа. Присутствие данных оксидов характеризует гидратационные свойства сырьевых компонентов, применяемых для изготовления вяжущих материалов в строительстве, и играет важную роль в технологии получения строительных смесей (портландцемента, глиноземистого цемента, стекла, тонкой керамики и др.).

При выборе данных отходов в качестве сырья для производства строительных материалов было проверено их соответствие нормативам на содержание радионуклидов. Санитарно-эпидемиологические заключения подтвердили возможность использования данных отходов в качестве минерального сырья для всех видов строительных материалов без

ограничений, т.к. суммарная удельная активность радионуклидов для каждого вида отходов не превышала 370 Бк/кг, что соответствует требованиям СанПиН 2.6.1.2523-09.

При предварительной оценке пригодности техногенного сырья для производства строительных материалов необходимо было убедиться не только в удовлетворительном валовом химическом составе и минимальном содержании вредных примесей, но и в их химико-минералогической однородности.

На данном этапе важно учитывать, при каких температурах происходит образование промышленных отходов и какие кристаллические фазы при этом формируются. Физические свойства и условия образования фаз в основном технологическом процессе характеризуют реакционную способность отходов промышленности, а также позволяют определять условия, при которых возможна активация их свойств. Для всех отходов было проведено исследование минералогического состава, результаты анализа представлены в таблице 2.

Таблица 1

Результаты химического анализа проб техногенных отходов ТОО «Казфосфат»

№ проб	Наименование	Содержание компонентов, %													
		SiO ₂	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	F	пп	H ₂ O	Σ
1	Гранулированный шлак НДФЗ	41,44	< 0,1	5,15	1,3	35,89	8,26	0,94	0,83	1,49	0,89	4,05	-	-	100,24
2	Доломит (вскрышные породы Каратау)	0,13	45,67	3,21	< 0,1	29,16	21,77	< 0,05	< 0,05	0,06	< 0,1	< 0,05	-	-	100,00
3	Известняк (вскрышные породы Каратау)	0,94	42,86	2,86	< 0,1	42,62	10,48	< 0,05	< 0,05	0,12	< 0,1	< 0,05	-	-	99,88
4	Литой шлак Химпрома	41,66	< 0,1	4,29	< 0,1	39,86	8,87	0,94	0,63	1,15	0,75	2,5	-	-	100,65
5	Фосфогипс лежалый, отвал, 3-д «Минеральные удобрения»	13,33	-	0,80	0,45	26,59	0,48	0,10	0,12	1,03	42,71	0,35	5,94	8,08	99,95
6	Фосфато-кремнистые сланцы, м-е «Коксу»	61,10	3,63	4,79	9,18	5,04	2,41	2,86	0,36	5,76	-	-	4,25	-	99,08
7	Фосфато-глинистые сланцы, м-е «Коксу»	75,18	1,21	3,19	3,70	4,48	2,02	2,20	0,36	5,39	-	-	1,43	-	99,07
8	Фосфотизированный доломит (плитчатый), м-е «Коксу»	10,5	40,12	2,39	1,53	24,11	19,35	0,47	0,25	0,8	-	-	<0,1	-	99,52
9	Фосфотизированные кремни, м-е «Жанатас»	76,36	1,60	2,60	1,83	5,04	1,61	0,29	0,30	7,65	-	-	2,1	-	99,46

Таблица 2

Результаты рентгенодифрактометрического анализа проб техногенных отходов ТОО
«Казфосфат»

№ проб	Объект анализа	Минералогический состав техногенных отходов	
		минерал	содержание, %
1	Гранулированный шлак НДФЗ (Новоджамбульский фосфорный завод)	Кварц Гало	65,9 % 100%
2	Доломит (вскрышные породы Каратау)	Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	100,0%
3	Известняк (вскрышные породы Каратау)	Кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ Кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ Кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ Кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ Кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	100% 9,5% 7,9 7,5 7,4 5,4 5,2
4	Шлак литой (завод «Химпром», Тараз)	Кварц SiO_2 - 44,0% Ранкинит $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ Апатит, син. $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$ (Л) Laihunite $(\text{Fe}_{1,57}\text{Mg}_{0,03})(\text{SiO}_4)$	44 13,7 11,7 10,6
5	Фосфогипс лежалый, отвал (3-д «Минеральные удобрения»)	Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100
6	Фосфато-кремнистые сланцы (месторождение «Коксу»)	Кварц SiO_2 Гидроксилапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ Слюда (мусковит) $\text{KA}_1_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	64,9 12,7 11,0 5,9 5,5
7	Фосфато-глинистые сланцы (месторождение «Коксу»)	Кварц SiO_2 Гидроксилапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	81,0 19,0
8	Фосфотизированный доломит, плитчатый (месторожд. «Коксу»)	Кварц SiO_2 Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2,9 97,1
9	Фосфотизированные кремни (месторождение «Жанатас»)	Кварц SiO_2 - 68,7 Гидроксилапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Кальцит $\text{Ca}(\text{CO}_3)$	68,7 13,4 11,6 6,3

Предварительную оценку материалов, как сырья для производства композиционных строительных материалов, производили при сопоставлении таких важных технологических характеристик, как модуль основности (M_o) и модуль активности (M_a).

$$M_o = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$M_a = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$$

При $M_o > 1$ сырьевые компоненты относят к основным, при $M_o < 1$ – к кислым компонентам.

Расчет шихт из разных видов сырья по коэффициенту основности позволяет наметить пути использования разнообразных побочных продуктов промышленности без проведения длительных и дорогостоящих экспериментов.

Модуль основности и модуль активности (первая группа модулей), характеризующие гидравлические свойства используемых сырьевых компонентов (табл. 4), определяли на основании данных усредненного химического состава (табл. 3).

Таблица 3

Химический состав основных оксидов промышленных отходов ТОО «Казфосфат»

№ проб	Объект анализа	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
		Массовая доля, %			
1	Гранулированный шлак НДФЗ	42,8	49,5	1,6	6,1
2	Доломит (вскрышные породы Каратау)	89,5	0,4	0,3	9,8
3	Известняк (вскрышные породы Каратау)	91,6	2,0	0,3	6,1
4	Литой шлак Химпрома	46,4	48,5	0,1	5,0
5	Фосфогипс лежалый, отвал, з-д «Минеральные удобрения»	64,6	32,4	1,1	1,9
6	Фосфато-кремнистые сланцы, м-е «Коксу»	6,30	76,27	11,45	5,98
7	Фосфато-глинистые сланцы, м-е «Коксу»	5,18	86,87	4,28	3,67
8	Фосфотизированный доломит (плитчатый), м-е «Коксу»	62,58	27,26	3,95	6,21
9	Фосфотизированные кремни, м-е «Жанатас»	5,88	88,97	2,12	3,03

Таблица 4

Результаты расчетов модуля основности M_o и модуля активности M_a

№ проб	Наименование	Модуль основности M_o	Модуль активности M_a
1	Гранулированный шлак НДФЗ	1,04	0,04
2	Доломит (вскрышные породы Каратау)	221,44	0,77
3	Известняк (вскрышные породы Каратау)	51,06	0,11
4	Литой шак Химпрома	1,17	0,01

5	Фосфогипс (лежалый), отвал, з-д «Минеральные удобрения»	1,97	0,04
6	Фосфато-кремнистые сланцы, м-е «Коксу»	0,11	0,15
7	Фосфато-глинистые сланцы, м-е «Коксу»	0,09	0,05
8	Фосфотизированный доломит (плитчатый), м-е «Коксу»	3,61	0,15
9	Фосфотизированные кремни, м-е «Жанатас»	0,09	0,03

Если коэффициент основности материалов не превышает 1, и в процессе их гидратации не ожидается образования большого количества моноалюминатов, ферритов и сульфатов кальция, то вяжущими свойствами данных материалов в процессе гидравлического твердения можно пренебречь. При коэффициенте основности до 1,6 и при возможности в процессе гидравлического твердения образования достаточного количества соединений кальция, следует учитывать вяжущие свойства данных материалов. Силикатные материалы, имеющие модуль основности выше 1,6, обладают гидравлической активностью, и тем более высокой, чем выше значения M_0 .

Выводы

Обобщенные результаты среднестатистических лабораторных исследований по химическому составу отходов показали, что границы отклонений (минимального и максимального содержания компонентов) лежат в значениях, характерных для многолетних исследований, на основании чего можно сделать вывод об относительной стабильности химического состава техногенных отходов фосфорной промышленности Жамбылского региона.

Наличие оксидов CaO (C), SiO₂ (S), Al₂O₃ (A) в определенном соотношении определяют гидратационные свойства сырьевых компонентов, применяемых для изготовления вяжущих материалов в строительстве. Наличие в отходах минералов, обладающих гидравлической активностью (C₃S, C₂S, C₂F и др.), и их гидратов предопределяет возможность получения из них вяжущих компонентов после предварительной сушки, измельчения и введения активизаторов.

Предварительная оценка отходов по таким технологическим характеристикам, как модуль основности (M_0) и модуль активности (M_a), показали, что все исследуемые отходы обладают вяжущими свойствами.

Проведенный анализ физико-химических и технологических свойств техногенных отходов позволяет рекомендовать его в качестве сырьевого компонента при разработке состава строительных композиционных материалов, обладающих высокими вяжущими свойствами.

Список литературы

1. Грызлов В.С., Фоменко А.И., Федорчук М.Н., Бусыгин Н.С., Тургумбаева Х.Х., Бейсекова Т.И., Лапшина И.З. Электротермофосфорные шлаки как основа вяжущих композитов // Строительные материалы (Россия). – 2014 (октябрь). - № 10. – С. 66-69.
2. Каптюшина А.Г., Бондаренко Г.В. Проектирование состава композиционного безобжигового вяжущего на базе техногенных отходов Череповецкого промышленного узла и исследование его технических характеристик // Химическая промышленность сегодня. - 2011. - № 11. - С. 37-41.
3. Карпович Э.А., Вакал С.В., Золотарев А.Е. Обработка промышленного варианта технологии переработки фосфогипса на гипсовое вяжущее // XVI Международная конференция «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов»: сб. – Харьков: УКНТЦ «Электросталь». – 2008. - Т. 2. – С. 234-238.
4. Унифицированные методы анализа сырья, побочных продуктов и технологических отходов производства фосфора: сб. – Чимкент: КазНИИГипрофосфор, 1987. – 194 с.
5. Тургумбаева Х.Х., Бейсекова Т.И., Лапшина И.З., Вакал С.В., Керимбаева И.Н., Шанбаев М.Ж., Манауова Н.К., Аякешева А.К. Формирование местной сырьевой базы на основе техногенных отходов Жамбылского региона // Химический журнал Казахстана. – 2013. - № 2. - С. 151-157.
6. Тургумбаева Х.Х., Бейсекова Т.И., Лапшина И.З., Тургумбаева Р.Х., Абильдаева А.Ж., Иканова М.С., Нокеева Э.А. Системный анализ утилизации отходов фосфорной промышленности на примере ТОО «Казфосфат» // Химический журнал Казахстана. - 2012. - № 4. - С. 198-204.
7. Чернышева Н.В., Свергузова С.В., Тарасова Г.И. Получение гипсового вяжущего из фосфогипса Туниса // Строительные материалы. - 2010. - № 7. - С. 28-30.
8. Martinez-Aguilar O.A., Castro-Borges P., Escalante-Garcia J. Механические характеристики и стабильность гидравлического вяжущего на основе фосфогипса, портландцемента и доменного гранулированного шлака. Hydraulic binders of Fluorgypsum Portland cement and blast furnace slag, stability and mechanical properties // Construction and Building Materials. - 2010. – Vol. 24. - № 5. - P. 631-639.
9. Huang Yun, Lin Zhongshou. Вяжущее на основе фосфогипса, молотого доменного гранулированного шлака и портландцемента. A binder of phosphogypsum-ground granulated blast furnace slag-ordinary portland cement // Journal of Wuhan University of Technology Materials Science. - 2011. – Vol. 26, № 3. - P. 548-551.
10. Huang Yun, Lin ZongShou. Исследование вяжущего на основе фосфогипса, сталеплавильного шлака, доменного гранулированного шлака и известняка. Investigation on

phosphogypsum steel slag granulated blast-furnace slag limestone cement // Construction and Building Materials. - 2010. – Vol. 24. - № 6. - P. 1296-1301.

Рецензенты:

Акбасова А.Д., д.т.н., профессор, академик Академии естественных наук, директор НИИ «Экология», г. Туркестан;

Асмагулаев Б.А., д.т.н., профессор, директор по научной работе Казахского научно-исследовательского проектного института дорожно-транспортных проблем, г. Алматы.