

MAGNIO OKSIDO POVEIKIS MECHANIŠKAI AKTYVUOTO EKSTRAKCIŅIO PUSHIDRAČIO FOSFOGIPSO HIDRATAČIJAI IR SAVYBĖMS

Andrejus Jefimovas

Vilniaus Gedimino technikos universitetas

El. paštas: stsm@vgtu.lt

Santrauka. Ekstraktinis pushidratis fosfogipsas – tai pati gausiausia mineralinės kilmės atlieka Lietuvoje, kurios sąvartynų sparčiai daugėja, o naudojimo problema iki šiol neišspręsta. Fosfogipsas gaunamas fosforo rūgšties iš apatito ekstrakcijos sieros rūgštinti proceso metu. Jis yra užterštas rūgščiaisiais fosforo ir fluoro junginiais, dėl kurių pasižymi nestabiliomis savybėmis ir mažu stipriu. Taigi, fosfogipso užterštumas priemaišomis yra pagrindinė problema, stabdanti jo platesnį naudojimą statybiniam dirbiniams gaminti. Vietoje šiuo metu naudojamų energijai imlių neutralizacijos procesų siūloma fosfogipso mechaninė aktyvacija, kartu neutralizuojant rūgščiąsias priemaišas cemento ir opokos mišiniu. Kadangi ir portlandcementis, ir opoka yra pilkos spalvos, tad ir šiais priedais neutralizuoto fosfogipso dirbiniai gaunami tamsios spalvos. Tyrimais siekiama išnagrinėti galimybes gauti šviesios spalvos rišamąją medžiagą iš fosfogipso, magnio oksidą naudojant kaip rūgščiosios terpės neutralizuojantį priedą. Atliekant tyrimus nagrinėtas MgO poveikis E-PG hidratacijai ir savybėms.

Reikšminiai žodžiai: fosfogipsas, rūgščiosios priemaišos, neutralizuojantys priedai, mechaninė aktyvacija.

Įvadas

AB „Lifosa“ pradėjus taikyti intensyvios ekstrakcijos technologiją, atlieka yra nebe dihidratis, o ekstraktinis pushidratis fosfogipsas (toliau E-PG). Tai gausiausia Lietuvoje nenaudojama mineralinės kilmės atlieka. AB „Lifosa“ kasmet į sąvartynus pašalina daugiau kaip 1 mln. tonų E-PG.

Fosfogipso tyrimams tiek Lietuvoje (Valančius *et al.* 2005; Kybartienė *et al.* 2005; Kaminskas *et al.* 2007; Rimkevičius 2003), tiek pasaulyje (Singh *et al.* 1993; Singh *et al.* 1996; Singh 2002; Smadi *et al.* 1999; Degirmenci 2008) skiriama daug dėmesio, tačiau iki šiol Lietuvoje nuolat pramoniniu būdu jis nebuvo perdirbamas.

Gipsinių rišamųjų medžiagų fosfogipso pagrindu savybėms didžiausią poveikį turi jame esančios rūgščiosios priemaišos (Nizevičienė 2001) – nesureagavęs apatitas, H_3PO_4 ir H_2SO_4 likučiai, CaS, geležies, aliuminio druskos (Rimkevičius 2003). Tai priemaišos, kurios trukdo hidratuotis ir kietėti ir destabilizuoja tokią svarbią rišamųjų medžiagų savybę kaip rišimosi trukmė. Dėl minėtų priežasčių, taip pat kenksmingo kai kurių priemaišų poveikio žmogaus sveikatai tokio pavidalo, kokio šalinamas į sąvartynus, E-PG negali būti naudojamas gipsinėms rišamosioms medžiagoms gaminti. Todėl prieš naudojant šią atlieką statybinėms medžiagoms kenksmingos priemaišos turi būti neutralizuotos (paverstos netirpiais junginiais, neturinčiais žalingo poveikio).

Kaip neutralizatoriai naudojami įvairūs šarminiai priedai (Kaminskas 2002).

Kad neutralizacijos procesas būtų efektyvus, būtina suardyti pirminę poringą E-PG struktūrą, kurios uždaroje porose, kapiliaruose ir defektuose kaupiasi sunkiai pašalinamos rūgščiosios priemaišos. Rūgščiosioms priemaišoms neutralizuoti ir fosfogipso rišamosioms savybėms pagerinti siūloma jas mechanškai aktyvuoti (Rimkevičius 2003), t. y. šviežių nesukietėjusių atlieką apdoroti smulkinimo įrenginiuose (dezintegratoriuose ar statgirnėse), o rūgščiąsias priemaišas neutralizuoti portlandcemenčiu. Mechaninės aktyvacijos metu suardoma pirminė E-PG struktūra, iš jos defektų, kapiliarų ir uždarų porų pašalinamos rūgščiosios priemaišos, blokuojančios E-PG hidratacijos ir kietėjimo procesus.

Atliekant tyrimus fosfogipso rūgščiajai terpei neutralizuoti anksčiau buvo naudojami portlandcemenčio ir opokos, portlandcemenčio ir SiO_2 mikrodulkių mišiniai (Gaidučis *et al.* 2009; Žvironaitė *et al.* 2008; Gaidučis, Žvironaitė 2009), granuliuotas aukštakrosnių šlakas (Kaminskas *et al.* 2007), tačiau naudojant šiuos priedus medžiaga būdavo pilkos spalvos.

Šio darbo tikslas – gauti šviesios spalvos rišamąją medžiagą iš fosfogipso, rūgščiosios terpės kaip neutralizuojantį priedą naudojant magnio oksidą ir išnagrinėti jo poveikį E-PG hidratacijai ir savybėms.

Naudotos žaliavos ir tyrimų metodika

Tyrimams naudotas ką tik nuo atliekų šalinimo konvejerio nuimtas neatvėsęs ir nesusihidratavęs E-PG, gautas iš Kovdoro ir Maroko žaliavų mišinio santykiu 34:66 %, kurio

drėgnis 27 %, pH 2,5, temperatūra 61 °C, rišimosi pradžia 35 min., rišimosi pabaiga 65 min., CaSO₄ kiekis 95 %.

Naudotas magnio oksidas, gautas iškaitinus 500 °C temperatūroje magnio hidroksidą (gautą iš AB „Achema“), kuriame yra nedidelė dalis priemaišų: kalcito, dolomito, chrizotilo (MgOH rentgenograma pateikta 1 pav.). Naudota Stoniškių vietovės karbonatinė opoka, kurios savitasis paviršius 1400 m²/kg.

Naudotų žaliavų cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje.

Mechaninė E-PG aktyvacija atlikta dezintegratoriumi DIA-01 (3000 aps./min).

Rišimosi trukmės nustatytos Viko prietaisu.

Neaktyvuoto E-PG ir mechanškai aktyvuotų mišinių pH kontrolė buvo atlikta jonomačiu pH 330i, esant mišinių ir distiliuoto vandens santykiui 1:10.

Mikroskopiniai tyrimai atlikti optiniu mikroskopu „Motic“ (didina iki 100 kartų).

Stiprumo savybėms ir struktūrai tirti kratymo (v/k = 0,45–0,50) ir liejimo (v/k = 0,55–0,70) būdais buvo formuojami 40×40×160 mm bandiniai sijelės. Bandiniai buvo kietinti laboratorinėmis sąlygomis.

Buvo nustatytos džiovintų krosnelėje esant 60±5 °C temperatūrai bandinių savybės po 7 ir 28 parų kietėjimo.

Bandinių mechaninės savybės nustatytos naudojant universalią bandymų mašiną UMM-10.

1 lentelė. Naudotų žaliavų cheminė sudėtis

Table 1. A chemical composition of materials

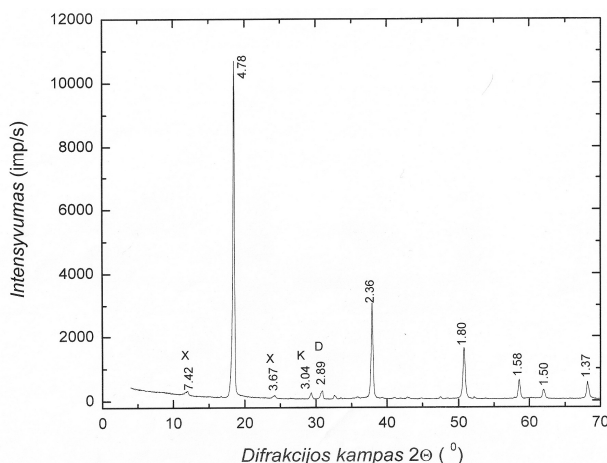
Žaliava	Cheminis junginys, %										
	SO ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O _{5b}	P ₂ O ₅	F	MgO	SiO ₂	K ₂ O	Kaitmenys
E-PG	53,6	37,18	0,03	–	1,3	0,4	0,12	–	4,76	–	2,61
Opoka	0,37	16,3	1,83	0,74	–	–	–	0,12	66,1	0,23	14,26

2 lentelė. Formavimo masių sudėtys ir savybės

Table 2. Mass composition and characteristics

Eil. Nr.	Formavimo masės sudėtis			Rišimosi pradžia, min.	Rišimosi pabaiga, min.	pH	V/K
	E-PG kiekis, %	MgO kiekis, %	Opokos kiekis, %				
1	100	0	0	35	65	2,5	–
2	99	1	0	10	60	6,04	0,45–0,50
3	97	3	0	150	220	6,79	0,45–0,50
4	95	5	0	120	220	9,4	0,45–0,50
5	99	1	0	140	170	7,2	0,55–0,70
6	97	3	0	200	250	8,5	0,55–0,70
7	95	5	0	130	180	9,39	0,55–0,70
8	99	0,5	0,5	8	45	5,58	0,45–0,50
9	95	2,5	2,5	120	160	6,05	0,45–0,50
10	90	5	5	90	150	8,50	0,45–0,50
11	99	0,5	0,5	120	150	5,60	0,55–0,70
12	95	2,5	2,5	160	200	6,15	0,55–0,70
13	90	5	5	110	160	8,70	0,55–0,70

Formavimo masių sudėtys ir savybės pateikiamos 2 lentelėje.



1 pav. MgOH rentgenograma (priemaišos: K – kalcitas, D – dolomitas, X – chrizotilas)

Fig. 1. X-ray of MgOH (admixtures: K – calcite, D – dolomite, X – chrysotile)

Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Pirmiausia buvo aktyvuojamas E-PG su MgO priedu (2 lentelė, 2–7 sudėtys).

Bandinių gniuždomasis stipris po 7 parų kietėjimo tesiekia 0,2–0,5 MPa, todėl buvo nustatytas hidratinio vandens kiekis.

Bandymai atlikti laboratorijoje su džiovintu E-PG ($v/k = 0,55$). Kaip matyti iš 2 paveiksle pateiktų kreivių, MgO, nepriklausomai nuo jo kiekio, labai sulėtina gipso hidrataciją. Skirtumas akivaizdžiai matomas palyginus gipso be priedų hidratinio vandens kiekį su kompozicijomis. E-PG be priedų hidratinio vandens kiekis po 1 paros siekia 18 %, o tai rodo, kad didžiausia pushidračio gipso dalis yra susihidratavusi, nes hidratinio vandens kiekis dihidratuotame gipse sudaro 20,93 % (Martinaitis 1974).

Lėtai vykstančios hidratacijos pasekmė – tokios rišamosios medžiagos rišimosi procesų sustabdymas, dėl kurios bandinių stipris iš tokios medžiagos tampa gana mažas.

Galima daryti prielaidą, kad lėtai vykstančios hidratacijos priežastis – magnio hidroksido plėvelių susidarymas ant pushidračio gipso kristalų, be to, MgOH yra mažai tirpus ir riboja vandens patekimą į gipso hidratacijos zoną. Gipso tirpumas vandenyje 8,9 g/l (20 °C), o MgOH – 0,019 g/l (20 °C) (Химическая энциклопедия, 1988–1998).

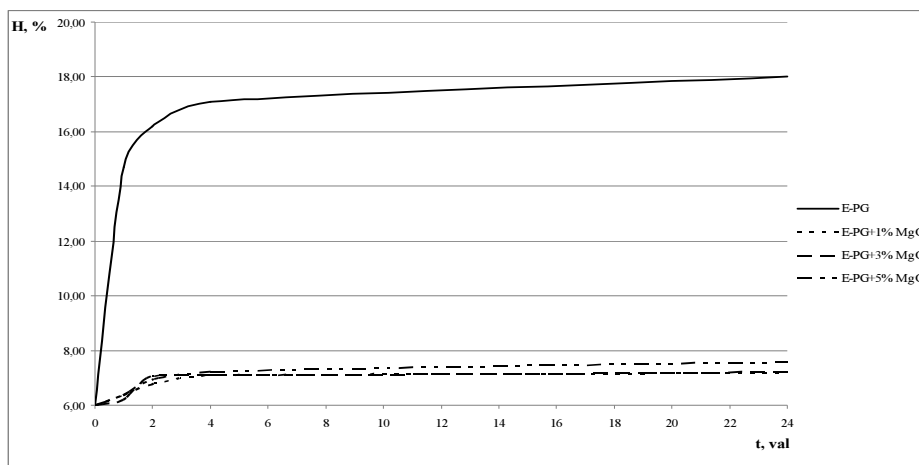
Nepasiteisinus aktyvacijai su MgO priedu, buvo bandoma aktyvuoti E-PG su MgO ir karbonatinės opokos mišiniais (2 lentelė, 8–13 sudėty).

Tokių bandinių lenkiamasis stipris (3 pav.) yra 4,5–7 MPa. Didžiausias stipris gautas iš kompozicijos, susidedančios iš 0,5 % opokos, 0,5 % MgO ir 99 % E-PG po 7 parų kietėjimo, formuotų kratymo būdu, tačiau po 28 parų kietėjimo šis stipris sumažėjo iki 4,8 MPa.

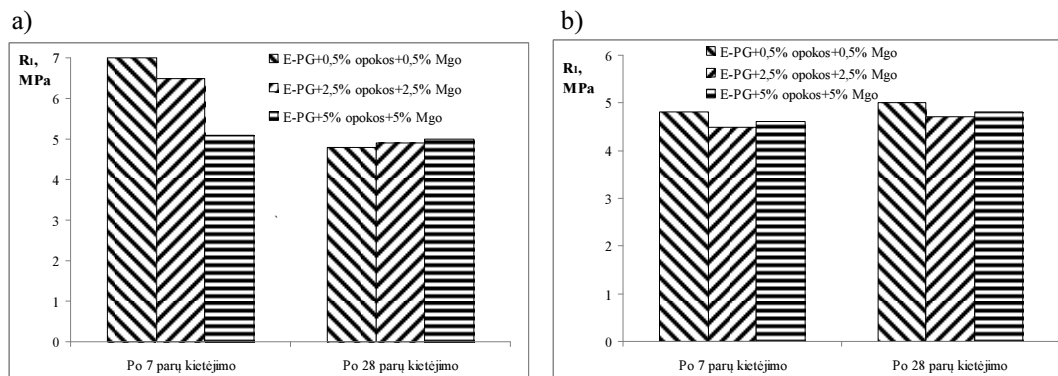
Gniuždomasis stipris (4 pav.) yra 4,3–15,2 MPa. Didžiausias gniuždomasis stipris gautas kompozicijos, susidedančios iš 0,5 % opokos, 0,5 % MgO ir 99 % E-PG po 7 parų kietėjimo, formuotų kratymo būdu, tačiau po 28 parų kietėjimo šis stipris sumažėjo iki 14,1 MPa.

Stebėtas bandinių, formuotų kratymo būdu, gniuždomojo stiprio sumažėjimas po 28 parų, po 7 parų jis buvo didesnis. Bandinių, formuotų liejimo būdu, stipris po 28 parų, lyginant su stipriu, gautu po 7 parų, nereikšmingai padidėjo arba liko toks pat.

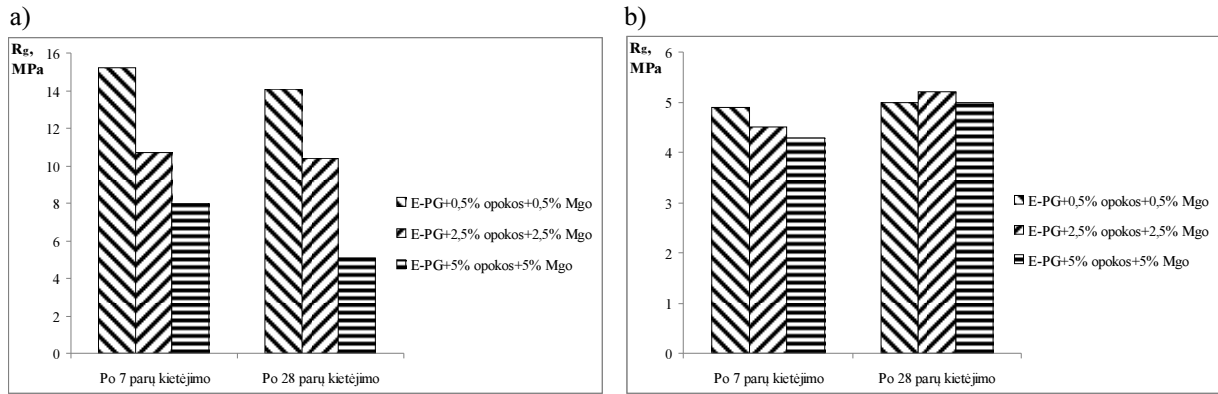
Bandinių, formuotų kratymo būdu, paviršius suskilinėjo (5 pav.).



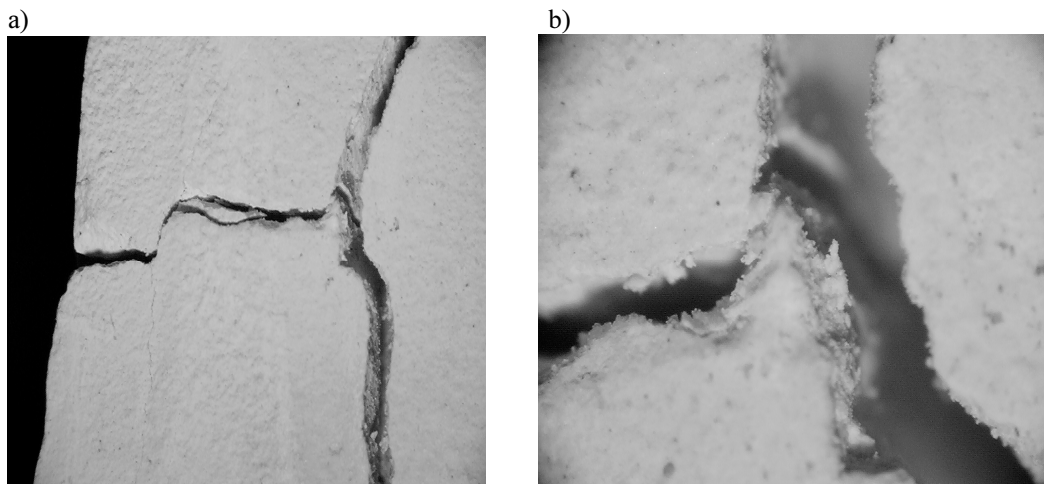
2 pav. MgO poveikis E-PG hidratacijai (H – hidratinio vandens kiekis, %)
 Fig. 2. MgO impact on E-PG hydration (H – quantity of hydrative water, %)



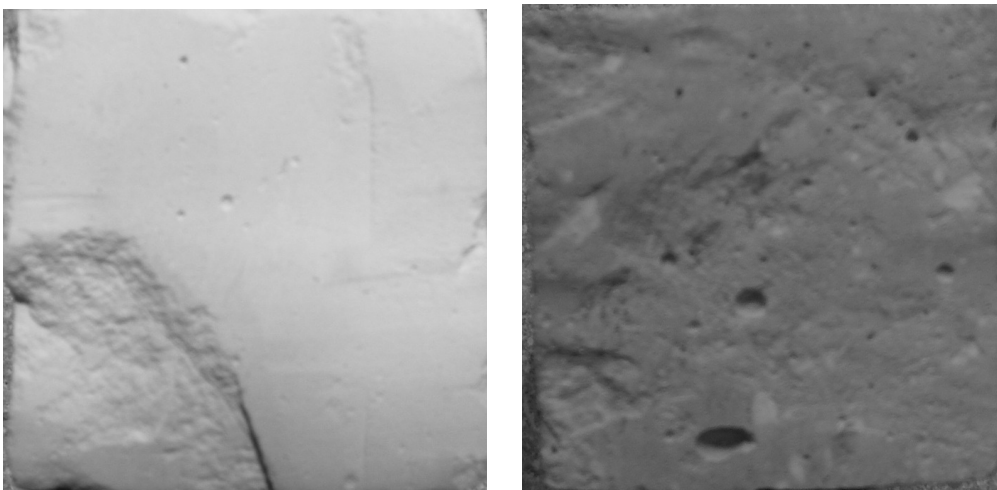
3 pav. Bandinių lenkiamasis stipris: formuotų kratymo būdu (a), formuotų liejimo būdu (b)
 Fig. 3. Bending strength of the samples: formed by shaking (a), formed by moulding (b)



4 pav. Bandinių gniuždomasis stipris: formuotų kratymo būdu (a), formuotų liejimo būdu (b)
Fig. 4. Compressive strength of the samples: formed by shaking (a), formed by moulding (b)



5 pav. Suskilinėjusių bandinių paviršiaus vaizdas: padidintas 6 kartus (a), padidintas 25 kartus (b)
Fig. 5. The cracked surface of samples



6 pav. Bandinių paviršiaus vaizdas: su magnio oksido ir opokos priedu (a), su portlandcemenčio ir opokos priedu (b)
Fig. 6. The surface of the samples: with magnesium and opoka (a), with cement and opoka (b)

Galima daryti prielaidą, kad formuojant liejimo būdu būna daug vandens, todėl MgO spėja susihidratuoti dar plastiškoje masėje, tuo tarpu formuojant kratymo būdu vandens ir kietų medžiagų santykis v/k daug ma-

žesnis, todėl magnio oksido hidratacija tęsiasi jau susiformavus dihidračio gipso karkasui todėl bandinių paviršius suskilinėja.

Išvados

1. Magnio oksidas labai sulėtina E-PG hidrataciją, bandinių su šiuo priedu gniuždomasis stipris tesiekia 0,2–0,5 MPa.

2. Naudojant magnio oksido ir karbonatinės opokos mišinį bandinių gniuždomasis stipris siekia iki 15 MPa (formuojant kratymo būdu) ir iki 5 MPa (formuojant liejimo būdu).

3. Medžiaga su magnio oksido ir karbonatinės opokos priedu yra šviesios spalvos (6 pav., a), o medžiaga su portlandcemenčio ir karbonatinės opokos priedu (6 pav., b) yra akivaizdžiai tamsesnė.

4. Gauta šviesios spalvos rišamoji medžiaga, kuri gali būti naudojama vidaus apdailos elementams tinko ar apdailos plokščių pavidalu.

Literatūra

- Degirmenci, N. 2008. Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products, *Construction and Building Materials* 22(8): 1857–1862. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.04.024
- Gaidučis, S.; Mačiulaitis, R.; Kaminskas, A. 2009. Ecobalance Features and Significance of Hemihydrate Phosphogypsum Reprocessing Into Gypsum Binding Materials, *Journal of Civil Engineering and Management* 15(2): 205–213. doi:10.3846/1392-3730.2009.15.205-213
- Gaidučis, S.; Žvironaitė, J. 2009. Mechaninės aktyvacijos įtaka sukietėjusios kompozicinės fosfogipso rišamosios medžiagos struktūrai, *Cheminė technologija* 1(50): 69–75.
- Kaminskas, A. 2002. *Energijų tausojančių statybinių medžiagų technologijos*: monografija. Vilnius: Technika. 257 p.
- Kaminskas, A.; Gaidučis, S.; Mačiulaitis, R. 2007. Extractive Influence of Granulated Milled Slag Glass Additive on Hemihydrate Phosphogypsum Hardening, *Materials Science* (Medžiagotyra) 13(3): 224–228.
- Kaminskas, A.; Gaidučis, S.; Mačiulaitis, R. 2007. Influence of Granulated Milled Slag Glass Additive on Hemihydrate Phosphogypsum Hardening, *Materials Science* (Medžiagotyra) 13(3): 224–228.
- Kybartienė, N.; Leskevičienė, V.; Nizevičienė, D.; Valančius, Z. 2005. The influence of P₂O₅ amount in phosphate rock on the formation of phosphogypsum, *Chemical technology* (Cheminė technologija) 4(38): 25–29.
- Martinaitis, M. 1974. *Mineralinės rišamosios medžiagos*. Kaunas: Raidės. 296 p.
- Nizevičienė, D. 2001. *Pushidratinio fosfogipso susidarymas, savybės ir panaudojimas*: daktaro disertacija. Kauno technologijos universitetas. 85 p.
- Rimkevičius, M. 2003. *Gipscementis iš mechaniškai aktyvuoto ekstraktinio pushidratinio fosfogipso*: daktaro disertacija. Vilniaus Gedimino technikos universitetas. 88 p.
- Singh, M. 2002. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture, *Cement and Concrete Research* 32(7): 1033–1038. doi:10.1016/S0008-8846(02)00723-8
- Singh, M.; Garg, M.; Rehsi, S. 1993. Purifying phosphogypsum for cement manufacturing, *Construction and Building Materials* 7(1): 3–7. doi:10.1016/0950-0618(93)90018-8
- Singh, M.; Garg, M.; Verma, C. L.; Handa, S. K.; Kumar, R. 1996. An improved process for purifying phosphogypsum, *Construction and Building Material* 10(6): 597–600. doi:10.1016/S0950-0618(96)00019-0
- Smadi, M. M.; Haddad, R. H.; Akour, A. M. 1999. Potential use phosphogypsum in concrete, *Cement and Concrete Research* 29(9): 1419–1425. doi:10.1016/S0008-8846(99)00107-6
- Valančius, Z.; Nizevičienė, D.; Leskevičienė, V.; Kybartienė, N. 2005. Influence of the technological parameters on the structure and properties of hemi-hydrate phosphogypsum, *Ceramics-Silicaty* 49(2): 120–125.
- Žvironaitė, J.; Gaidučis, S.; Kaminskas, A.; Mačiulaitis, R. 2008. Hydration and Hardening of Composite Binder Containing Mechanically Activated Hemihydrate Phosphogypsum, *Materials Science* (Medžiagotyra) 14(4): 356–360.
- Химическая энциклопедия: в пяти томах*. 1988–1998
Главный редактор И. Л. Кнунянц. Москва: Советская Энциклопедия.

THE IMPACT OF MAGNESIUM OXIDE ON THE HYDRATATION AND FEATURES OF MECHANICALLY ACTIVATED PHOSPHOGYPSUM

A. Jefimovas

Abstract

Extractive hemihydrate phosphogypsum (E-PG) is the most popular mineral waste in Lithuania. The dumps of that are rapidly growing and the question of possible use still remains open. Phosphogypsum is obtained during the process of extracting phosphoric acid from apatite using sulphuric acid. Due to low activity and contamination with acidic mineral admixtures (phosphorus and fluorine compounds), this technogenic product cannot be used for producing construction materials. Instead of present energy consuming processes used for neutralisation, another method – mechanical activation neutralizing acid admixtures with cement and opoka mix is offered. Whereas cement and opoka are grey, the items made of phosphogypsum (neutralised using these admixtures) are dark. Research was made trying to find out the possibility of gaining the white binder from phosphogypsum. In order to achieve that magnesium oxide was chosen to neutralise phosphogypsum and its impact on E-PG, hydration and features were studied.

Keywords: phosphogypsum, acidic admixtures, neutralising admixtures, mechanical activation.