

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΑΝΥΔΡΙΤΗ ΩΣ ΔΟΜΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Σ. Κακαλιάς¹, Σ. Γκογκάκη¹

Τμήμα Παραγωγής HF, Βιομηχανία Φωσφορικών Λιπασμάτων, Εργοστάσιο Θεσσαλονίκης

¹: ΧΜ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ: Πραγματοποιήθηκε μελέτη για την αξιοποίηση του παραπροϊόντος της Βιομηχανίας Φωσφορικών Λιπασμάτων και μελετάται η χρήση του κατά κύριο λόγο ως δομικό υλικό. Το εν λόγω υλικό είναι ο ανυδρίτης, θεικό ασβέστιο CaSO_4 (~97%). Εξετάστηκαν οι ιδιότητες, τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά του, όπου παρουσιάζονται σε αυτή την εισήγηση. Αποδείχθηκε ότι ο ανυδρίτης είναι αποτελεσματικότερος για αυτή τη χρήση όταν εξουδετερώνεται, καθώς και όταν λειοτριβείται, προκειμένου να γίνει πιο λεπτόκοκκος.

Λέξεις κλειδιά: ανυδρίτης, εξουδετέρωση, λεπτότητα κόκκου.

UTILIZATION OF ANHYDRITE AS A BUILDING MATERIAL

S. Kakalias¹, S. Gogaki¹

HF Production, Phosphoric Fertilizers Industry, Thessaloniki Plant

¹: *Chem. Eng.*

ABSTRACT: A research has been performed about the utilization of the by-product of the Phosphoric Fertilizers Industry and its use for building materials. This material is the common-named anhydrite which is calcium sulfate CaSO_4 (~97%). The properties of the material and the advantages and disadvantages of its use were investigated and revealed in this paper. The results confirm that the anhydrite, when neutralized and grinded (in order to become fine-grained), is more effective as a building material.

Keywords: anhydrite, neutralization, fineness.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη αυτή είναι μέρος του προγράμματος ΕΠΑΝ-ΦΠ47 με τίτλο «Παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας από απορρίμματα Περλίτη, Γύψο και Ιπτάμενη Τέφρα» στο οποίο συμμετέχουν άλλοι 10 φορείς ανάμεσά τους το ΕΚΕΠΥ, το ΕΜΠ, η ΔΕΗ και η TITAN.

Το άνυδρο θειικό ασβέστιο (άνυδρη γύψος ή ανυδρίτης, CaSO_4) είναι ένα στερεό απόβλητο, παραπροϊόν του τμήματος παραγωγής HF της Β.Φ.Λ., εργοστασίου Θεσσαλονίκης.

Σκοπός αυτού του έργου είναι η μελέτη του ανυδρίτη για μελλοντική χρήση του ως δομικό υλικό (συστατικό κονιαμάτων, για αυτοεπιπεδούμενα δάπεδα, κατασκευή ελαφρών θερμοηχομονωτικών τούβλων) και για την επίστρωση οδών. Έτσι, ιδιότητές του όπως η κοκκομετρία, η οξύτητα, η ταχύτητα πήξης και η αντοχή μελετώνται προκειμένου να αποκτήσουν τιμές κατάλληλες για αυτές τις χρήσεις.

Παράλληλα, γίνονται βιομηχανικές δοκιμές, στήνεται pilot plant και τα αποτελέσματα είναι πολύ ενθαρρυντικά και ενδιαφέροντα. Προκύπτει πως το παραγόμενο προϊόν αφού εξουδετερωθεί, λειοτριβηθεί και προστεθούν οι κατάλληλοι ενεργοποιητές αποκτά ιδιότητες που το καθιστούν αξιοποιήσιμο για τις παραπάνω χρήσεις.

ΕΠΑΝ-ΦΠ47

Το πρόγραμμα ΕΠΑΝ-ΦΠ47 έχει τίτλο: “Παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας από απορρίμματα Περλίτη, Γύψου και Ιπτάμενης Τέφρας”. Στο πρόγραμμα αυτό συμμετέχουν διάφοροι φορείς όπως το ΕΜΠ, το ΕΚΕΠΥ, η ΔΕΗ, η TITAN, Μαθιός Πυρίμαχα και η S&B Βιομηχανικά Ορυκτά.

Σκοπός του προγράμματος είναι η εκμετάλλευση παραπροϊόντων των συμμετεχουσών βιομηχανιών ως δομικών υλικών.

Συγκεκριμένα, στη Βιομηχανία Φωσφορικών Λιπασμάτων σχηματίζεται ως παραπροϊόν ανυδρίτης ή θειικό ασβέστιο, CaSO_4 το οποίο προς στιγμή αποθηκεύεται σε ειδικό χώρο του εργοστασίου, παραμένοντας ανεκμετάλλευτο.

Μετά το τέλος της μελέτης ο ανυδρίτης θα είναι εκμεταλλεύσιμος εμπορικά και οικονομικά.

Ο ανυδρίτης μπορεί αξιοποιηθεί ως δομικό υλικό σε εφαρμογές:

- ως συστατικό κονιαμάτων,
- για αυτοεπιπεδούμενα δάπεδα,
- για κατασκευή ελαφρών θερμοηχομονωτικών τούβλων και για την επίστρωση οδών

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΝΥΔΡΙΤΗ, CaSO_4

Ο Ανυδρίτης είναι παραπροϊόν του τμήματος παραγωγής HF της Βιομηχανίας Φωσφορικών Λιπασμάτων. Προέρχεται από την αντίδραση φθορίτη, CaF_2 και θειικού οξέως, H_2SO_4 σύμφωνα με την αντίδραση



Από κάθε 1tn φθορίτη παράγονται 1,58 tn ανυδρίτη και ημερησίως παράγονται 50-60 tn ανυδρίτη περίπου.

Οι πιο χαρακτηριστικές ιδιότητες του σχηματιζόμενου ανυδρίτη φαίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικές ιδιότητες σχηματιζόμενου ανυδρίτη	
Κοκκομετρία	
10,00-5,00 mm	18,0%
5,00-3,15 mm	19,5%
3,15-2,00 mm	13,3%
2,00-1,00 mm	17,8%
1,00-0,10 mm	29,3%
<0,10 mm	2,1%
Πυκνότητα	
loose	1,21 gr/cm ³
taped	1,69 gr/cm ³
Θερμοκρασία	80°C max
Σύνθεση	
CaSO ₄	98,5%
CaF ₂	~0,8%
H ₂ O	0,5%
HF, H ₂ SO ₄	ίχνη
Σχήμα σωματιδίων	Σφαιρικό
Ικανότητα ροής	Χαμηλή
Σκληρότητα	Mohs Scale 3,5
Μη εύκλετο	
Μη εκρηκτικό	
Μη τοξικό	

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΝΥΔΡΙΤΗ

Ο ανυδρίτης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως παράγεται χωρίς να υποστεί επεξεργασία. Τα κυριότερα μειονεκτήματά του (όσον αφορά τη χρήση του ως δομικό υλικό) είναι:

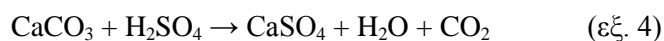
- η οξύτητά του, pH=3,
- η υψηλή κοκκομετρία του,
- η μειωμένη αντοχή του σε θλίψη και κάμψη
- η αυξημένη ταχύτητα πήξης και τέλος
- η μειωμένη ταχύτητα ροής.

Τα πρώτα δύο μειονεκτήματα ελέγχθηκαν και μελετήθηκαν από τη ΒΦΛ, αλλά τα επόμενα τρία εξετάζονται από το ΕΚΕΠΥ.

ΟΞΥΤΗΤΑ ΑΝΥΔΡΙΤΗ

Ο παραγόμενος ανυδρίτης όπως εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, περιέχει υπολείμματα οξέων (H_2SO_4 και HF), κυρίως θειικού οξέως. Αν και τα υπολείμματα αυτά βρίσκονται σε ποσοστά που δεν ξεπερνούν το 3%, το pH του στερεού παραπροϊόντος κυμαίνεται μεταξύ 2 και 3. Προκειμένου όμως να χρησιμοποιηθεί ως δομικό υλικό θα πρέπει το pH να βρίσκεται στα ουδέτερα επίπεδα, 6,5-7.

Για τον σκοπό αυτό, μελετήθηκαν διάφορα μέσα εξουδετέρωσης, όπως παιπάλη, υδράσβεστος, μαρμαρόσκονη κα. Τα υλικά αυτά προτιμήθηκαν προκειμένου να μην μεταβάλουν την κύρια σύσταση του ανυδρίτη, αντιθέτως μετά την εξουδετέρωση προσφέρουν επιπλέον ποσότητα CaSO_4 , π.χ.



Η μαρμαρόσκονη κατά την προσθήκη της στον ανυδρίτη και την διαλυτοποίησή τους σε νερό εμφανίζει έντονο αφρισμό (λόγω σχηματισμού CO_2 , εξ. 4) και καθιστά το τελικό προϊόν πορώδες και ακατάλληλο για την συγκεκριμένη χρήση.

Ο υδράσβεστος μπορεί να φέρει τα επιθυμητά επίπεδα pH με πολύ μικρή ποσότητά του. Στην περίπτωση αυτή η προσθήκη μικρής περιόσεως $\text{Ca}(\text{OH})_2$ μπορεί να φέρει το pH σε αλκαλικά επίπεδα. Επίσης, και αυτός εμφανίζει αφρισμό (λόγω κάποιων προσμίξεων) και σχηματισμό πορώδους στερεού μετά την ξήρανση του πολτού. Ο αφρισμός ήταν πολύ λιγότερος σε αυτήν την περίπτωση.

Η παιπάλη (εξ. 2) εξουδετερώνει αργά την οξύτητα, αλλά με την προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας το pH φτάνει ακριβώς στα επιθυμητά επίπεδα.

Από τις παρατηρήσεις που καταγράφηκαν, επιλέχθηκε η παιπάλη ως μέσο εξουδετέρωσης της οξύτητας του ανυδρίτη και οι δοκιμές που ακολούθησαν πραγματοποιούνται με ανυδρίτη στον οποίο προστίθεται κατάλληλη ποσότητα παιπάλης, με αναλογία περίπου 54 kg παιπάλη/tn ανυδρίτη.

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑ

Όπως φαίνεται στον πίνακα 1, το 50% περίπου του σχηματιζόμενου ανυδρίτη έχει μέγεθος μεγαλύτερο από 2000 μm , το 48% είναι μεταξύ 2000 μm και 100 μm και το υπόλοιπο 2% είναι μικρότερο από 100 μm .

Το επιθυμητό μέγεθος είναι το 90% κάτω από τα 100 μm .

Για τον σκοπό αυτό αποφασίστηκε η κατασκευή πιλοτικής μονάδας άλεσης του ανυδρίτη. Ένα σκαρίφημα της διάταξης αυτής φαίνεται στο σχήμα 1.

Περιγραφή πιλοτικής μονάδας

Ένα δοχείο 250l γεμίζεται με ανυδρίτη παραγωγής της προηγούμενης ημέρας. Αυτό συμβαίνει γιατί ο παραγόμενος ανυδρίτης έχει υψηλή θερμοκρασία και πρέπει να ψυχθεί πριν χρησιμοποιηθεί. Από αυτό τροφοδοτείται χειρονακτικά σε σιλό με δονητή. Κάτω από το σιλό υπάρχει κοχλίας που τροφοδοτεί με σταθερό ρυθμό έναν μύλο με σφυριά. Στην περιφέρεια του μύλου ένα πλέγμα επιτρέπει να εξέλθουν μόνο οι κόκκοι με μέγεθος μικρότερο των 250μm. Το δείγμα εξέρχεται ακριβώς κάτω από τον μύλο και συσκευάζεται σε σάκους ή βαρέλια. Η μέγιστη δυναμικότητα της μονάδας είναι 300Kg/h.

Αποτελέσματα άλεσης

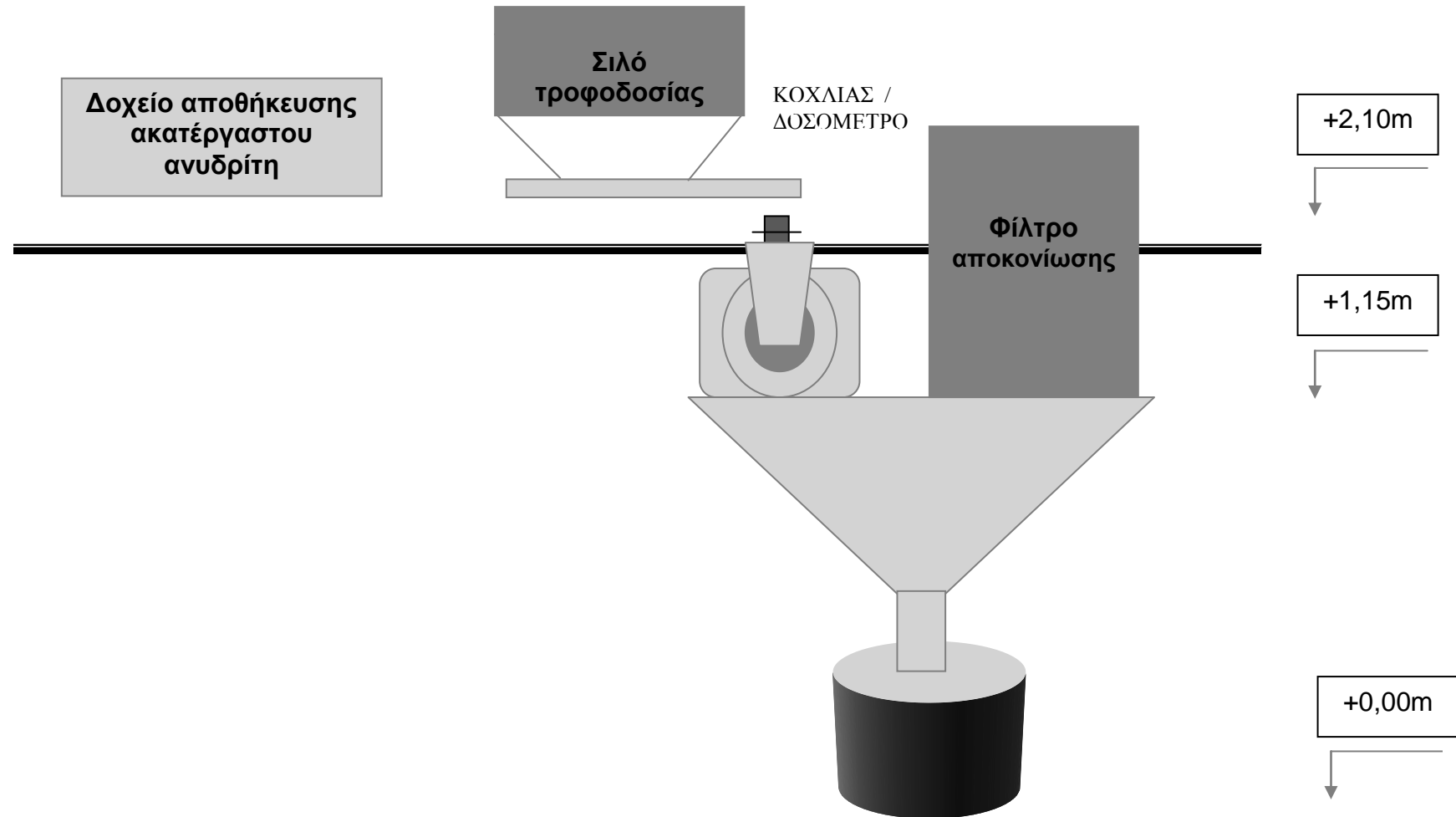
Στον πίνακα 2 φαίνονται τα αποτελέσματα της άλεσης διαφορετικών δειγμάτων ανυδρίτη. Όπως φαίνεται από τον πίνακα αυτόν, η κοκκομετρία εξόδου εξαρτάται έντονα από την ταχύτητα τροφοδοσίας. Για την μέγιστη τροφοδοσία (300Kg/h) κάτω από 100μm φτάνει το 85%, περίπου. Στη μισή τροφοδοσία, το 93% είναι μικρότερο από 100μm.

Η κοκκομετρία εξόδου φαίνεται να επηρεάζεται δευτερευόντως από την κοκκομετρία της τροφοδοσίας.

Πίνακας 2: Αποτελέσματα άλεσης ανυδρίτη

A/A δείγματος	Πριν την άλεση					
	1	2	3	4	5	6
>200μm	62,1	61,0	58,3	53,3	58,7	61,5
200-100μm	15,5	17,9	14,1	10,4	10,1	11,1
100-75μm	20,4	15,0	23,5	9,5	9,5	12,4
<75μm	2,0	6,1	4,1	26,8	26,8	15,0
Σ(<100μm)	22,4	21,1	27,6	36,3	36,3	27,4
A/A δείγματος	Μετά την άλεση					
	1	2	3	4	5	6
>200μm	2,0	2,9	1,7	1,4	0,9	1,3
200-100μm	14,6	12,7	22,9	5,4	2,2	3,8
100-75μm	47,7	63,2	55,6	11,8	4,3	6,2
<75μm	35,7	21,2	19,8	81,4	92,6	88,7
Σ(<100μm)	83,4	84,4	75,4	93,2	96,9	94,9
Τροφοδοσία (Kg/h)	300	300	300	110	120	130

Σχήμα 1: Διάταξη πιλοτικής εγκατάστασης άλεσης ανυδρίτη



ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΟΧΩΝ

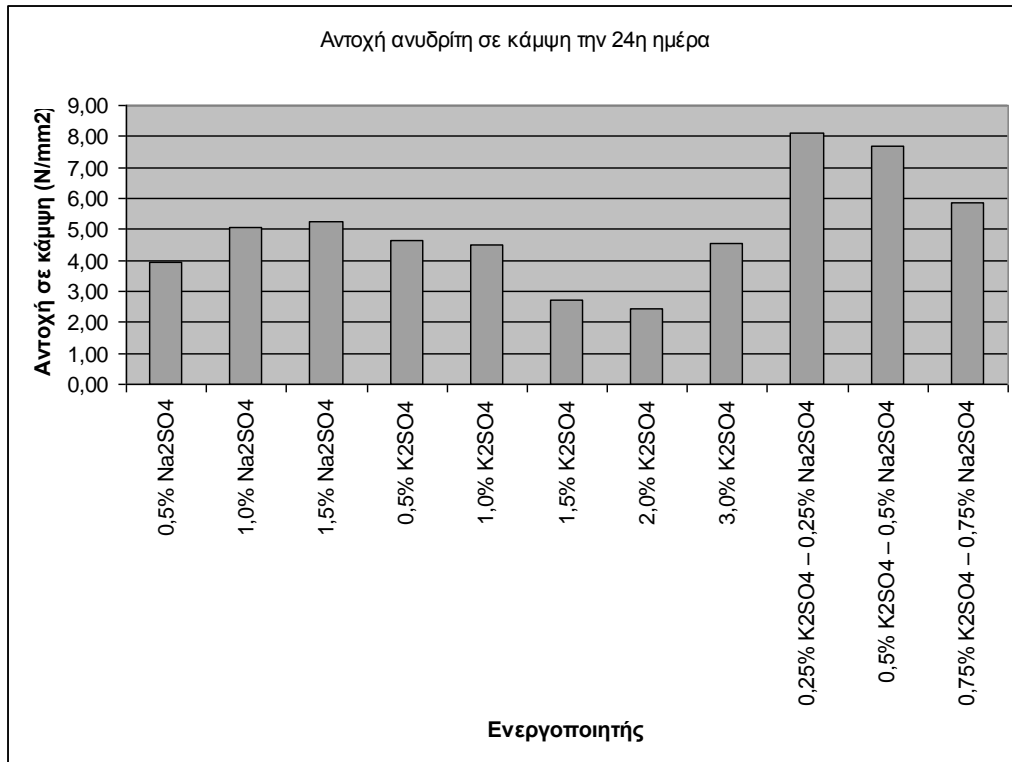
Η μελέτη της αντοχής του ανυδρίτη πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του ΕΚΕΠΥ. Η αντοχή του καθαρού ανυδρίτη δεν είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα και για αυτό μελετήθηκαν διάφορα πρόσθετα/ενεργοποιητές.

Στον πίνακα 3 δίνονται οι αντοχές σε θλίψη και κάμψη διαφόρων μιγμάτων ανυδρίτη. Στα διαγράμματα 1 και 2 φαίνονται σχηματικά τα αποτελέσματα. Εξετάζεται μήπως η προσθήκη K_2SO_4 και Na_2SO_4 σε αναλογία 5%, το καθένα, είναι η βέλτιστη.

Πίνακας 3: Αντοχή ανυδρίτη την 24η ημέρα με την προσθήκη ενεργοποιητών

Ενεργοποιητής	Αντοχή σε κάμψη	Αντοχή σε θλίψη
0,5% Na_2SO_4	3,96	21,45
1,0% Na_2SO_4	5,08	27,05
1,5% Na_2SO_4	5,23	28,35
0,5% K_2SO_4	4,64	22,55
1,0% K_2SO_4	4,52	27,05
1,5% K_2SO_4	2,71	18,55
2,0% K_2SO_4	2,42	18,95
3,0% K_2SO_4	4,54	23,10
0,25% K_2SO_4 – 0,25% Na_2SO_4	8,12	22,85
0,5% K_2SO_4 – 0,5% Na_2SO_4	7,70	33,00
0,75% K_2SO_4 – 0,75% Na_2SO_4	5,88	46,90

Διάγραμμα 1



Διάγραμμα 2

