

פוספוגבס – אפיון, הרכב ותכונות

דו"ח מדעי, סופי – דצמבר 2015

יהודית הרלבן
המכון הגיאולוגי

משרד התשתיות הלאומיות, האנרגיה והמים

תקציב 213-17-032

1. Publication No. RD-27-15	2.	3. Recipient Accession No.
4. Title: Characterizing the composition of the Phosphogypsum פוספוגבס, איפיון, הרכב ותכונות <u>דוח סופי</u>	5. Publication Date December, 2015	
	6. Performing Organiz. Code	
7. Author (s) Yehudit Harlavan	8. Performing Organiz. Rep. No. TR-GSI/02/2016	
9. Performing Organization Name and Address Geological Survey of Israel, Jerusalem 95501	10. Project/ Task / Work Unit No.	
	11. Contract No. 213-17-032	
12. Sponsoring Organization (s) Name and Address The Ministry Of National Infrastructures P.O.B. 13106, 91360 Jerusalem	13. Type of report and period covered Final report	
	14. Sponsoring Organiz. Code	
15. Supplementary Note:		
<p>16. במפעל רותם-אמפרט נגב' הצטברה כמות ניכרת של פוספוגבס (כ- 50 מליון טון) שהוא תוצר לוואי של תהליך הפקת חומצה זרחתית. הגבס ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) הנוצר בהליך זה הוא תוצר התגובה בין הסידן שמקורו בסלע ולבין הגופרית שמקורה בחומצה. הפוספוגבס נושא גם יסודות נוספים שמקורם בחומר הגלם כגון חומרים רדיואקטיביים ומתכות כבדות. נוכחות יסודות אלה מגבילה את מרבית השימושים האפשריים בתוצר לוואי זה. על כן, קיים ספק אם ניתן יהיה לנצל את הפוספוגבס כתחליף לגבס למרות שהינו משאב במחסור בישראל.</p> <p>בנוסף לחומרים בעלי פוטנציאל סיכון, קיימים מרכיבים אחרים כמו פוספט, פלואוריד וכלוריד, שגם הם מגבילים היכולת להשתמש בו לצרכים שונים.</p> <p>מטרת המחקר הינה אפיון הרכב הפוספוגבס וביחנת האפשרות להפטר ממרבית מהמרכיבים המונעים שימוש בפוספוגבס בשיטות שונות:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. בטכנולוגיה שפורסמה בעבר באמצעות הפרדה לגודלי גרגר¹ ² 2. בטכנולוגיה חדשה לניקוי פוספוגבס מרדיום 226 - לשם שימוש בבנייה בתור חומרי מליטה או מוצרי בנייה מוגמרים. המחקר נעשה במכון הלאומי לחקר הבנייה בטכניון ע"י פרופ"ח קוסטה קובלר, במימון משרד התשתיות הלאומיות, האנרגיה והמים: (Production of Environmentally Friendly Building Materials from Phosphogypsum – Technological Feasibility Study: Stage II by Assoc. Prof. K. Kovler Eng. B. Dashevsky, February 2015). <p>החלק המוצג כאן כולל רק את זה שנעשה במכון הגיאולוגי ע"פ בקשה.</p>		
17. Keywords: Phosphogypsum		
18. Availability Statement	19. Security Class	20. Security Class
	21. 7 Pages	22. Price

¹ Krempff 1976 Patent_US3951675 Method for the treatment of phosphogypsum

² Weterings, K., 'The utilization of phosphogypsum', Proc. No. 208, The Fertilizer Society, London, 1982

רקע

במפעל רותם-אמפרט נגב' הצטברה כמות ניכרת של פוספוגבס (כ- 50 מיליון טון) שהוא תוצר לוואי של תהליך הפקת חומצה זרחתית. הגבס ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) הנוצר בהליך זה הוא תוצר התגובה בין הסיידן שמקורו בסלע ולבין הגפרית שמקורה בחומצה. הפוספוגבס נושא גם יסודות נוספים שמקורם בחומר הגלם כגון חומרים רדיואקטיביים ומתכות כבדות. נוכחות יסודות אלה מגבילה את מרבית השימושים האפשריים בתוצר לוואי זה. על כן, קיים ספק אם ניתן יהיה לנצל את הפוספוגבס כתחליף לגבס למרות שהינו משאב במחסור בישראל. בנוסף לחומרים בעלי פוטנציאל סיכון, קיימים מרכיבים אחרים כמו פוספט, פלואוריד וכלוריד, שגם הם מגבילים היכולת להשתמש בו לצרכים שונים. מטרת המחקר הינה אפיון הרכב הפוספוגבס ובחינת האפשרות להפטר ממרבית מהמרכיבים המונעים שימוש בפוספוגבס בשיטות שונות:

1. בטכנולוגיה שפורסמה בעבר באמצעות הפרדה לגודלי גרגר^{1 2}
2. בטכנולוגיה חדשה לניקוי פוספוגבס מרדיום 226 - לשם שימוש בבנייה בתור חומרי מליטה או מוצרי בנייה מוגמרים. המחקר נעשה במכון הלאומי לחקר הבנייה בטכניון ע"י פרופ"ח קוסטה קובלר, במימון משרד התשתיות הלאומיות, האנרגיה והמים:
(Production of Environmentally Friendly Building Materials from Phosphogypsum – Technological Feasibility Study: Stage II by Assoc. Prof. K. Kovler Eng. B. Dashevsky, February 2015).

החלק המוצג כאן הוא רק זה שנעשה במכון הגיאולוגי ע"פ בקשה.

דיגום

נבחנו הדוגמאות שנאספו במפעל 'רותם אמפרט נגב'. הדוגמאות הן משלושת סוגי פוספוגבס המיוצרים במפעל, כל אחת בשתי חזרות.

1. פוספוגבס יבש שנדגם מערימות הר הגבס הסמוכות למסוע המפנה מתקן 31. הדוגמאות עברו תהליך ייבוש 'איזטרמי' (1, MD2).
2. פוספוגבס יבש שנדגם מערימות הסמוכות לשפיכה ממשאיות המפנות מהמתקן (MD3,4).
3. פוספוגבס שנדגם מסוללות בדפנות בריכות שיקוע של מתקן MPK30. זהו תהליך רטוב 'פריאון' (MD5,6).

¹ Krempff 1976 Patent_US3951675 Method for the treatment of phosphogypsum

² Weterings, K., 'The utilization of phosphogypsum', Proc. No. 208, The Fertilizer Society, London, 1982

Table 1: Sample description

Sample	
MD-1	Dry-Isothermal-31
MD-2	Dry-Isothermal-31
MD-3	Dry-MPK
MD-4	Dry-MPK
MD-5	Wet-Prayon-30
MD-6	Wet-Prayon-30

מתודולוגיה

בדוגמאות אלו נקבעה התפלגות גודל הגרגר שלהן באמצעות מכשיר Master-Sizer ע"פ הפרוצדורה במכון הגיאולוגי. כמו כן נבחן ההרכב המינרלוגי והכימי של הדוגמאות באמצעות המסה בשימוש בסודיום פירוקסיד ומדידה של הרכב היסודות העיקריים במכשיר ה- ICP-AES optima 3300 ויסודות הקורט באמצעות מדידה ICP-MS, במכון הגיאולוגי.

תוצאות

תוצאות פיזור גודל הגרגר והשכיח כמו גם ההרכב הכימי מופיעות בטבלאות הבאות ובגרפים המלווים אותם.

תוצאות פיזור גודל הגרגר מלמדות שרוב החומר מצוי בגודל 2-63 מיקרון (מעל 45%) והחלק הנותר הוא בתחום 20-63 מ"מ (מעל 35%). לא נמצא הבדל מהותי בין הדוגמאות למעט דוגמא MD-3,4 שהן פוספוגבס יבש מתהליך MPK. בדוגמאות אלו התקבל ש 75% מהחומר מצוי בגודל 2-63 מיקרון.

בהשוואה לחלוקה של Wetering and Krempft רוב החומר בדוגמאות הנוכחיות היה קטן מ 2 מ"מ ומחציתו קטן מ 63 מיקרון.

חשוב לציין שלא נמצא יחס בין פיזור גודל הגרגר, השכיח וההרכב הכימי דבר המלמד שלמעשה כל החומר ללא קשר לגודל הגרגר בו הינו בעל הרכב אחיד (לדוגמא, איור 1).

Table 2: Grain size distribution

	0.02-2 μm (Clay)	2-63 μm (Silt)	63-2000 μm (Sand)	2-20 μm (Fine silt)	20-63 μm (Coarse silt)
	%	%	%	%	%
MD-1	1	46	53	12	35
MD-2	1	57	41	10	47

MD-3	7	75	19	35	40
MD-4	5	75	20	32	42
MD-5	1	52	47	11	41
MD-6	1	52	47	10	42

Table 3: The 10, 50 and 90 *percentile (in μm)

	d (10 th)	d (50 th)	d (90 th)
MD-1	0	66	155
MD-2	15	54	127
MD-3	18	25	90
MD-4	3	28	93
MD-5	4	60	125
MD-6	17	60	124

*The value below at which noted percentage (e.g. 10, 50 and 90th) of observations in a group of observations fall.

Table 4: Major elements composition

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
MD-1	1.9	0.2	≤ 0.1	0.02	34.6	< 0.05	0.24	1.8	43.7
MD-2	1.2	0.2	< 0.1	≤ 0.01	34.9	0.2	< 0.1	3.3	45.9
MD-3	0.6	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.01	33.3	0.15	1.9	5.7	37.5
MD-4	0.5	≤ 0.1	< 0.1	≤ 0.01	32.5	0.2	1.9	5.3	35.5
MD-5	1.4	0.2	< 0.1	≤ 0.01	36.6	0.07	≤ 0.1	2.2	47.3
MD-6	1.2	≤ 0.1	< 0.1	< 0.01	37.7	≤ 0.05	< 0.1	2.9	47.8

Table 5: Trace elements composition and Hg

	As	Mn	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Th	U	Sr	Cr	Hg
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MD-1	1.6	8	11	12	18	2.7	4	1.1	18	920	<5	0.03
MD-2	1.2	11	11	8	30	5.5	4	0.5	25	870	22	0.05
MD-3	3.2	7	13	15	70	4.4	2	0.8	70	760	23	<0.02
MD-4	3.8	6	13	12	72	4.9	2	0.7	63	770	23	0.03
MD-5	1.6	5	10	2	8	2.4	2	0.4	10	930	<5	<0.02
MD-6	2.5	11	13	4	23	3.9	2	0.3	16	1250	10	<0.02

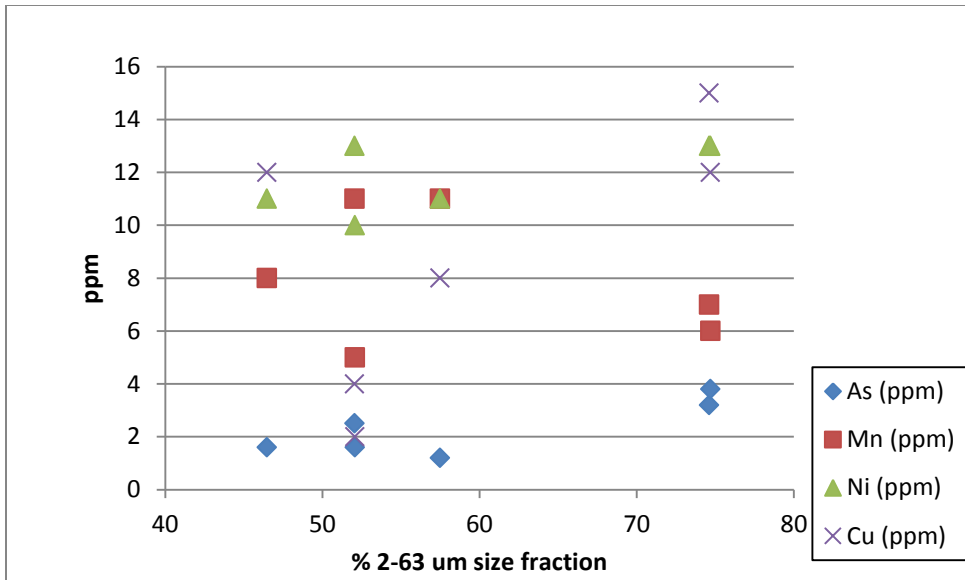
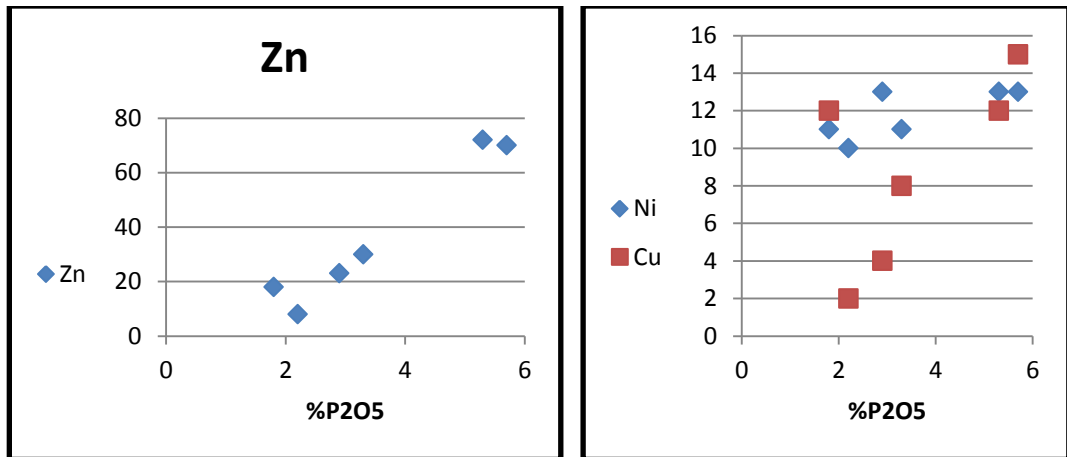


Figure 1: Metals concentrations vs. %2-63um size fraction

ההרכב הכימי נמצא דומה מאד בכל הדוגמאות. בכולן תכולת ה- CaO , SO_3 , P_2O_5 מצביעה על הרכב בעיקר של גבס ופוספט, אך בתהליך MPK תכולת ה- CaO , SO_3 מעט נמוכה יותר לעומת תכולת P_2O_5 מעט גבוהה יותר מהתהליכים האחרים. הרכב המתכות בדוגמאות אף הוא דומה וכמו שניתן לראות מבין המרכיבים העיקריים רק לריכוז הפוספט היה קשר משמעותי עם המתכות שנבדקו. להלן נפישותן ביחס לריכוז הפוספט. מכאן שהפוספט הוא הנושא העיקרי של המתכות.



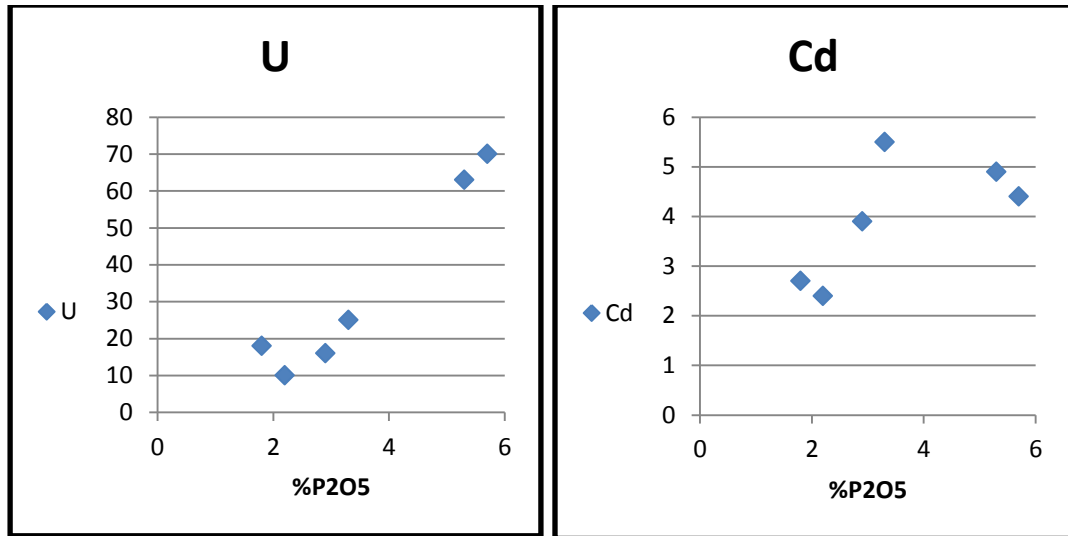


Figure 2: Metals distribution vs. P₂O₅ content

רדיום בדוגמאות:

ריכוז ה- 226Ra בדוגמאות שנלקחו למחקר העיקרי כפי שנמדד בטכניון, היה דומה, כ- 680 Bq/Kg. שלוש דוגמאות שהגיעו מהמחקר בטכניון נשלחו לבדיקה בממ"ג שורק לנוכחות רדיום. דוגמאות אלו נוקו במסגרת המחקר שם ולהלן התוצאות:

Sample	40K (Bq/Kg)	232Th (Bq/Kg)	226Ra (Bq/Kg)	
MD-7 (cube)	<25	2.6	229.4	
MD-8 (cube)	<25	1.9	287.1	
MD-8 (powder)	<25	2.5	269.0	

נראה שהדוגמאות שהגיעו למכון אומנם עברו ניקוי אך רק חלקי. הערכים שהתקבלו היו נמוכים משמעותית מערכי המקור כ- 680 Bq/Kg.

מסקנות:

1. מנפיצות גודל גרגר עולה שרובו המוחלט של החומר (90%) נופל מתחת ל כ- 150 מיקרון. משמעות העניין היא שמשום הקושי הטכנולוגי לנפות ולהפריד מקטעים דקים למעשה ההנחה שניתן יהיה לטייב את החומר על ידי הפרדתו למקטעים אינה מעשית.
2. כצפוי ריכוז ה- CaO ו- SO₃ הם השולטים בהרכב (33-38% ו- 36-48% בהתאמה).
3. ריכוז הפוספט P₂O₅ בתהליכים Isothermal ו Prayon הוא כ 2.5% ובתהליך MPK הוא כ 5.5%.
4. ריכוז המתכות להן פוטנציאל זיהומי אינו גבוה וכנראה אף נמוך מחומר הגלם. ריכוז האורניום אינו גבוה בגלל מסיסותו. ריכוז הכספית נמוכים משמעותית מהצפוי

5. ריכוזי המתכות קשורים לריכוז הפוספט בחומר.
6. תכולת הרדיום-226 שנבדקה בדוגמאות שנוקו בטכניון נמוכה משמעותית מערכי המקור (ההתחלתיים) אך לא נמוכים כפי שניתן היה לצפות מהדו"ח של המפתחים, יתכן שההבדל נובע מבעיות טכניות בניקוי הדגימות הספציפיות שסופקו.