

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА

ФАКУЛЬТЕТ ИНЖИНЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

КАФЕДРА ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

## КВАЛИФИКАЦИОННАЯ ВЫПУСКНАЯ РАБОТА

на тему

**УТИЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ АЛМАЛЫКСКОГО  
ХИМИЧЕСКОГО ЗАВОДА И ПОЛУЧЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Студентка:

Абдубекова М.Б.

Научный руководитель:

Арипова М.М.

Ташкент-2018 г.

## Содержание

1.	Введение .....	5
2.	Обзор литературных источников .....	8
2.1.	Основные направления использования отходов химической промышленности .....	8
2.2.	Перспективные направления использования фосфогипса .....	12
3.	Экспериментальная часть .....	25
3.1.	Химико-минералогический состав и технологические свойства вторичного каолина Ангреноского месторождения .....	25
3.2.	Химико-минералогический состав и технологические свойства фосфогипса Алмалыкского химического завода .....	28
3.3.	Методы приготовления и исследования опытных составов керамических масс .....	32
3.4.	Исследование синтеза и свойства керамических масс на основе каолиновых глин и фосфогипса .....	35
	Заключение .....	39
	Список использованной литературы .....	40

## 1. Введение

Подсчитано, что на современном уровне развития технологии 9% исходного сырья в конечном итоге уходит в отходы. Поэтому и громоздятся горы пустой породы, небо застилают дымы сотен тысяч труб, вода отравляется промышленными стоками, вырубаются миллионы деревьев.

Переработка промышленных отходов должна предшествовать их захоронению на полигонах-свалках для обеспечения экологической безопасности при их хранении, уменьшения первоначальных объемов.

Одновременно в процессе переработки из отходов можно извлечь ценные компоненты или получить новые материалы.

На сегодняшний день не существует промышленных отходов, которые нельзя было бы переработать тем или иным способом. Правда, при этом велики расходы энергии и себестоимость единицы массы переработанных отходов. Именно это сдерживает применение способов переработки и одновременно стимулирует разработку новых экологически и экономически эффективных технологий. Возрастание отходов производства и потребления – одна из актуальнейших экологических проблем современного мира.

Обосновать необходимость утилизации и переработки отходов производства не только с позиции охраны окружающей среды, но с точки зрения экономической выгоды, когда отходы являются дешевым сырьем.

В химической и нефтехимической промышленности образуются многочисленные твердые отходы, различающиеся по своему происхождению и составу. Ввиду большого многообразия этих отходов предложить обобщенную схему их утилизации и обезвреживания не представляется возможным, поэтому рассмотрим основные методы применительно к много тоннажным отходам производства.

Строгого, однозначного определения понятия «отходы производства» не сформулировано. Обычно под этим термином понимают разнообразные по составу и физико-химическим свойствам остатки, характеризующиеся потенциальной потребительской ценностью (пригодностью для полезного

использования) и являющиеся по своей природе вторичными материальными ресурсами (ВМР). Их использование в материальном производстве, как правило, требует определенных дополнительных операций с целью придания им необходимых свойств или четкой фиксации этих свойств.

Накопление значительных масс твердых отходов во многих отраслях промышленности обусловлено существующим уровнем технологии переработки соответствующего сырья и недостаточностью его комплексного использования. Удаление (транспортирование) отходов и их хранение (устройство и содержание отвалов, и шлам накопителей) являются дорогими мероприятиями. На химических производствах и углеобогачительных фабриках затраты на них составляют примерно 8-30 % стоимости производства основной продукции. Между тем в отвалы и шламохранилища ежегодно поступают огромные массы вскрышных пород и отходов обогащения и переработки минерального сырья. В них накоплены различные горные породы (известняки, кварциты, доломиты, огнеупорные глины и др.), зола шлаковые отходы, металлургические шлаки и другие материалы. Наряду с этим уровень оперативной утилизации отходов является низким: в хозяйственный оборот вовлекается только пятая часть шлаков цветной металлургии, 10-12% зола шлаковых отходов, менее 4% отходов углеобогащения, что ведет к нарастанию массы складированных отходов.

В то же время, значительная часть твердых отходов промышленных предприятий может быть эффективно использована в народном хозяйстве. Так, строительная индустрия и промышленность строительных материалов ежегодно добывают и потребляют около 3,5 млрд. т нерудного сырья, большая часть которого может быть заменена промышленными отходами. Задача утилизации промышленных отходов тем более актуальна, что организация производства продукции на их основе требует затрат в 2-3 раза меньших, чем для соответствующих производств на основе специально добываемого природного сырья. Кроме того, увеличение комплексности использования минерального сырья при одновременном решении задач защиты биосферы

способствует сокращению потребления ряда его видов.

В настоящее время отсутствует общая научная классификация твердых отходов промышленности, охватывающая все их многообразие по тем или иным принципам, что объясняется широтой их номенклатуры даже в рамках одного предприятия.

На Земле каждый день накапливаются миллионы тонн техногенных отходов. Среди них особый интерес представляют гипс содержащие отходы химической промышленности. Промышленность Узбекистана и стран СНГ насчитывает несколько десятков видов гипс содержащих отходов.

Несмотря на то, что на большинстве предприятий стремятся к созданию мало- и безотходных технологий, на практике часто на 1 тонну полезной продукции образуется несколько тонн гипсу содержащих отходов. Самым распространенным гипс содержащим отходом во всем мире является фосфогипс - отход химического завода. В настоящее время накоплено значительное количество фосфогипс, который, как правило, хранится в отвалах. Необходимость транспортирования и хранения фосфогипс заметным образом усложняет эксплуатацию предприятий и даже при соблюдении всех требований органов санитарного надзора ухудшает санитарное состояние площадки завода и экологическую обстановку прилегающей к нему территории. Фосфогипс отравляет почву и водоемы содержащимися в нем растворимыми примесями фтора и фосфорной кислоты. Для создания отвалов фосфогипс приходится постоянно отчуждать большие участки земель, иногда обрабатываемые, причем эти площадки нередко превышают размеры промышленных площадок самих предприятий [1]. Цель исследования являются разработка экологически безопасной технологии переработки фосфогипса при использовании последнего в качестве добавок керамического материала, а также определение направлений применения полученных при этом материалов в строительстве.

Закономерности свойств керамических образцов, содержащих фосфогипс, в зависимости от состава послужили основанием для разработки новых

составов керамического кирпича на основе глины Ангренского месторождения и фосфогиса - отхода Алмалыкского химического завода, что открывает широкие возможности практического использования отходов производства для получения керамических строительных материалов.

## **2. Обзор литературных источников**

### **2.1. Основные направления использование отходов химической промышленности**

Главной особенностью промышленных отходов является их крупно тоннажность. Так, в Узбекистане ежегодно образуются около 100 млн. т отходов. Миллион тонн шлаков и золы тепловых электростанций и металлургических комбинатов и др. В этом отношении «впереди планеты всей» выступают США, где ежегодно производится не менее 11 млрд. т твердых отходов (44 т на каждого жителя страны), за ними Канада, Австралия [2].

Принципиально возможно использование промышленных отходов в следующих основных направлениях:

1. Рекультивация ландшафтов, планировка территорий, отсыпка дорог, дамб и т. п., для чего используют скальные породы, галечник, гравий, песок, доменные шлаки и другие виды твердых промышленных отходов. Реализация этого экономически выгодного направления утилизации отходов, тем не менее, незначительная – всего в этих целях используется примерно 10 % объема имеющихся отходов.
2. Использование отходов в качестве сырья при производстве строительных материалов:
  - как пористые заполнители бетона, строительной керамики, кладочных растворов (пустая горная порода, галечник, песок);
  - как сырье для производства белого цемента, строительной извести и стекла (породы, содержащие мел  $\text{CaCO}_3$ ), портландцемента (глинистые сланцы), керамзита (пластичные глины), силикатного и строительного кирпича (зола

шлаковые отходы тепловых электростанций и металлургических заводов) и т. д. Промышленность строительных материалов – единственная отрасль, в значительных масштабах использующая много тоннажные отходы производства.

3. Вторичное использование отходов в качестве исходного сырья, поскольку некоторые отходы по своим свойствам близки к природному сырью для получения определенного вещества или сырья для получения новых видов продукции. В первом случае реализуется принцип малоотходной или безотходной технологии производства, например производство графита из графитовых руд и образующейся при этом графитовой копоти.

Во втором случае таким образом можно, например, получать серную кислоту: при обогащении угля с целью снижения в нем содержания серы образуется серный колчедан  $\text{FeS}_2$  термическая обработка серного колчедана совместно с другим крупнотоннажным отходом – сульфатом железа  $\text{FeSO}_4$  – позволяет получить диоксид серы:



и в дальнейшем – серную кислоту.

4. Использование отходов в сельском хозяйстве в качестве удобрения или средства мелиорации. Например, разработаны технологические процессы получения из фосфогипс (крупнотоннажный отход некоторых химических производств, содержащий в %: гипс – 80–90, фосфорную кислоту – 0,5–0,6, глину – 5–6) ценного химического удобрения – сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а также извести для химической мелиорации солонцовых почв. Известковые мелиоранты (поглотители) кислых почв получают также из зола шлаковых отходов металлургии, отходов бумажной, кожевенной и других отраслей производства.

Применение отходов промышленности в сельском хозяйстве имеет свои сложности. Это связано с тем, что в них в зависимости от исходного сырья могут находиться тяжелые металлы, мышьяк, фтор, селен и другие вредные элементы.

5. Использование в качестве топлива в промышленности и быту отходов лесной и деревообрабатывающей отраслей промышленности, некоторых отходов сельского хозяйства.

Разновидностью термического метода является плазменный, при котором высокие температуры (выше 3000 К) позволяют обезвреживать широкий спектр токсичных и особо токсичных веществ, среди них различные отравляющие вещества (в том числе боевые), пестициды, диоксиды и др.

Еще одним перспективным направлением термической технологии является пиролиз – разложение отходов под действием высокой температуры без доступа воздуха. Преимущества этой технологии – возможность получения газа для технологических и бытовых целей, а в ряде случаев новых продуктов (масла, смолы), пригодных к использованию; резкое сокращение затрат на систему очистки отходящих газов за счет снижения их объемов (в 3–4 раза); достаточная экологическая чистота и безопасность; низкое энергопотребление на единицу объема перерабатываемого вещества, особенно в случае применения СВЧ-нагрева [6].

В результате физико-химической технологии переработки некоторые отходы используются как сырье для получения полезного продукта.

В промышленно развитых странах эту технологию применяют для переработки:

- отходов резинотехнической промышленности (автомобильные покрышки, резиновые шланги и рукава и др.) в резиновую крошку, используемую в дорожном строительстве (например, шум поглощающий «шепчущий асфальт», которым покрыты многие автомагистрали Австрии);
- широко используемых полимерных материалов (новая отрасль промышленности по переработке такого вида отходов обеспечивает их 100% - переработку в сырье для повторного использования);
- определенных видов промышленных отходов в удобрения, строительные материалы.

При переработке каждого вида отходов этим методом приходится

разрабатывать индивидуальную технологию. В связи с этим с точки зрения экологизации промышленного производства при создании нового материала, находящего широкое применение, желательно одновременно разрабатывать и технологию его утилизации [4].

Производство строительной керамики является важной отраслью народного хозяйства. В последние десятилетия созданы механизированные заводы с объемом производства в 50-100 млн. штук в год, оснащены мощными глина обрабатывающими и формующими машинами, механизированными экономичными сушилками и печами. В настоящее время предусматривается преимущественное развитие производства изделий, обеспечивающих снижение металлоёмкости, стоимости и трудоёмкости строительства, веса зданий, сооружений и повышение их теплозащиты. Развитие мощности по производству строительных материалов с использованием золы и шлаков тепловых электростанций, металлургических и фосфорных шлаков, отходов горнодобывающих отраслей промышленности и углеобогатительных фабрик, техническое перевооружение производства кирпича на базе новейшей техники. Строительный керамический кирпич является самым распространённым местным стеновым материалом, позволяющим экономить дефицитные металлы, цемент, а также транспортные средства. В общем балансе производства и применения стеновых материалов керамический кирпич занимает более 30 %. Кирпич, накапливая солнечную энергию, медленно и равномерно отдает тепло, что защищает от чрезмерного нагревания летом и сохраняет тепло зимой. В результате в помещениях поддерживается уровень равновесной влажности. В данный момент в производстве строительного керамического кирпича сосредоточено внимание на совершенствовании технологии, улучшении качества выпускаемой продукции и расширении ассортимента. При строительстве новых предприятий предусматривается установление автоматизированных и высокомеханизированных технологических линий на базе современного отечественного и импортного оборудования. Осваивается выпуск

эффективной пустотелой продукции, которая должна постепенно заменять традиционный полнотелый кирпич. Это позволит не только экономить сырьё, но и уменьшать толщину и массу наружных стен без снижения их теплозащитных свойств, а также создавать облегчённые конструкции панелей для индустриализации строительства. Применение в строительстве кирпича высоких марок в несущих конструкциях позволяет уменьшить его расход на 15-30 %. Необходимо более широко развивать производство лицевого кирпича, позволяющего исключать оштукатуривание зданий и улучшать их архитектурный вид. Улучшение качества продукции вызывает необходимость повышения культуры производства, более строгого соблюдения технологических параметров по всем переделам, улучшения обработки, рациональной шихтовки путём ввода различных добавок, в том числе отходов других отраслей промышленности [3].

## 2.2. Перспективные направления использования фосфогипса



Фото № 1, 2. Фосфогипс.

Основное количество добываемых фосфатных руд служит для производства фосфорсодержащих минеральных удобрений. Наиболее важны апатитовые и фосфоритные руды, содержащие минералы апатитовой группы с общей формулой  $3M_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$  (где М - ионы кальция, натрия, стронция и других элементов, а Х - ионы фтора, хлора и группа ОН—). Кроме апатита,

фосфатные руды содержат минералы-примеси.

В зависимости от состава руд и ряда других факторов применяют различные методы химической переработки природных фосфатов, причем руду в большинстве случаев предварительно размалывают и подвергают обогащению различными способами. Процессы обогащения руд сопровождаются образованием больших количеств твердых отходов в виде хвостов и пыли, уносимой с воздухом аспирационных систем и с газами сушильных установок.

Концентраты фосфатного сырья перерабатывают химическим путем двумя группами методов. К первой группе относится прямая кислотная или термическая переработка сырья с непосредственным получением готовых продуктов: суперфосфатов, обесфторенных фосфатов и др. Вторая группа - это разложение фосфатов с получением термической и экстракционной фосфорных кислот, которые служат для производства различных продуктов, в том числе и минеральных удобрений.

Например, при прямой сернокислотной обработке фосфатов получают простой суперфосфат, являющийся низко концентрированным фосфорным удобрением, содержание усвояемой  $P_2O_5$  в котором обычно не превышает 20 %. В этой связи вполне понятно стремление частично или полностью заменить серную кислоту на фосфорную. Последнюю в промышленности получают из фосфатов двумя методами: сернокислотным (экстракционным, или мокрым) и электротермическим.

Отходы производства экстракционной фосфорной кислоты. В качестве твердого отхода производства фосфорной кислоты сернокислотным способом образуется фосфогипс - сульфат кальция с примесями фосфатов. На 1 т  $P_2O_5$  в фосфорной кислоте в зависимости от используемого сырья получают от 3,6 до 6,2 т фосфогипса в пересчете на сухое вещество (7,5-8,4 т в пересчете на дигидрат). В зависимости от условий получения фосфорной кислоты в осадке образуется дигидрата  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , полугидрат  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$  или безводный сульфат кальция, что и обуславливает соответствующие названия продуктов -

фосфогипс, фосфополугидрат и фосфоангидрит. Эти отходы представляют собой серый мелкокристаллический комкающийся порошок влажностью до 25-40 % (в зависимости от условий получения фосфорной кислоты). В пересчете на сухое вещество они содержат до 94 %  $\text{CaSO}_4$ . Основными примесями в них являются не- прореагировавшие фосфаты, полупроцентные оксиды, соединения фтора и стронция, не отмытая фосфорная кислота, органические вещества. В них присутствуют соединения марганца, молибдена, кобальта, цинка, меди, редкоземельных и некоторых других элементов.

Основную массу образующегося фосфогипса в настоящее время сбрасывают в отвалы. Транспортирование фосфогипса в отвалы и его хранение связаны с большими капитальными и эксплуатационными затратами, достигающими 40% стоимости сооружения и эксплуатации основного производства, и осложняет работу заводов. В настоящее время на отвалах в республике находится более 64 млн.т фосфогипса и его количество продолжает увеличиваться ежегодно примерно на  $\approx 3$  млн. т (в пересчете на дигидрат). В этой связи уже давно возникла и продолжает усугубляться необходимость использования этого отхода в народном хозяйстве. Ниже рассмотрены внедренные методы и перспективные пути использования фосфогипса.

В сельском хозяйстве фосфогипс используется для гипсования солонцовых почв. При внесении в такие почвы фосфогипса (6-7 т на 1 га) происходит образование сульфата натрия, который легко вымывается. Фосфогипс рекомендуется применять в качестве местных удобрений. Использование такого удобрения экономически оправданно при отсутствии дальних перевозок (до 500 км). Использование фосфогипса не требует очистки от  $\text{P}_2\text{O}_5$  поскольку эта примесь играет положительную роль при внесении в почву.

Потребность в нашей стране в серосодержащих удобрениях составляет более 2 млн. т/год.

Среди других методов переработки фосфогипса перспективным является извлечение из него элементной серы путем восстановления при температуре 1100-1200 °С.

По агрохимической значимости для растений сере отводят четвертое место среди питательных элементов. В этой связи фосфогипс, содержащий до 22,1 % серы и до 0,5 % не отмытой фосфорной кислоты, может быть использован как соединение, содержащее серу и фосфор минеральное удобрение. Однако использование такого низко концентрированного удобрения экономически оправданно только на сравнительно небольших расстояниях от заводов, не превышающих 500 км.

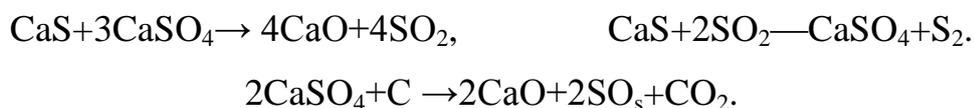
Фосфогипс для использования в производстве цемента модифицируется вводом добавок – отходов промышленности путем увлажнения до 8- 15 % влажности, перемешивания в течение одной недели. После недельного срока хранения массу можно использовать как добавку – регулятора сроков схватывания при помоле цемента. Необходимо отметить, что фосфогипс для модифицирования можно использовать с естественной влажностью 6-15%. Использование модифицированного фосфогипса в качестве регуляторов сроков схватывания цемента до 10 % реально можно организовать производство цемента высокой активности марки «400» и «500», соответствующего нормативно техническим документам. Для АО «Ахангаранцемент» и АО «Бекабадцемент» требуется в пределах 150 тыс. тн. Модифицированного фосфогипса в год, а для «Кизилкумцемент» и АО «Кувасой цемент» до 150-170 тыс. тн. в год. Фосфогипс содержит не связанную фосфорную кислоту и имеет кислую среду, что ухудшает качество цемента. Поэтому, он не нашел своего применения. На предложенную технологию фосфогипса и его использование в производстве цемента получен патент Республики. Осуществление предложенного способа использования фосфогипса на цементных заводах позволяет решить экологическую проблему вокруг заводов фосфорных удобрений. [15].

Процесс переработки фосфоангидрита или природного гипса гипса с

получением серной кислоты цемента осуществлен в промышленном масштабе в ряде стран (Австрия, ГДР, ПНР, ЮАР), значительное внимание его освоению уделяется и в нашей стране. Для получения цементного клинкера и диоксида серы готовят шихту, содержащую фосфоангидрит, кокс, песок и глину.

Разработанные схемы различаются в основном способом приготовления шихты и некоторыми элементами аппаратурного оформления. Различают три способа приготовления шихты: сухой, мокрый и комбинированный. При сухом способе процесс сводится к простому смешиванию компонентов, а при мокром процесс ведут в присутствии воды. Комбинированный способ предусматривает мокрое приготовление шихты, а для получения диоксида серы и цементного клинкера используют дегидратированный шлам. В этом случае шихта имеет более однородный состав, что улучшает ее последующую переработку. Кроме того, улучшаются санитарные условия производства.

Вторая стадия может быть представлена двумя параллельными процессами:



Избыток углерода составляет 20 % при переработке фосфоангидрита, полученного при экстракции кислоты из фосфоритов, и 30 % - в случае переработки апатитов. При больших избытках восстановителя получается слишком много сульфида кальция, при недостатке - велик процент не разложившегося сульфата кальция.

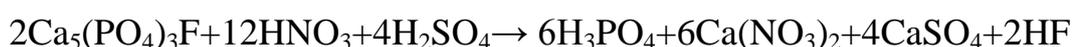
Технико-экономические расчеты показывают, что себестоимость серной кислоты из фосфогипса в 1,4 раза выше, чем из флотационного колчедана, но может быть снижена при увеличении масштабов производства и его интенсификации.

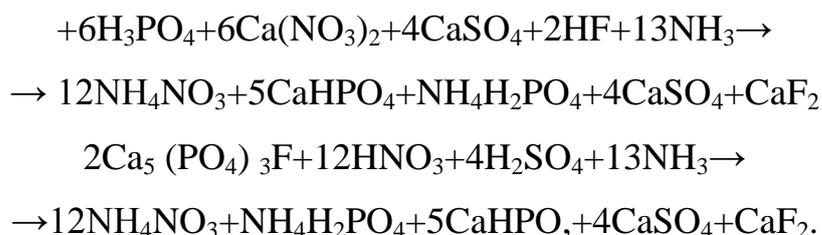
На ряде зарубежных предприятий налажено производство сульфата аммония из фосфогипса. Процесс основан на взаимодействии фосфогипса и карбоната аммония (или  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$ ) при атмосферном или повышенном давлении. Существуют два способа: жидкостной  $[\text{CaSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow$

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3]$  и газовый  $[2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ . Жидкостной способ имеет ряд преимуществ, так как при его реализации легче обеспечить отвод тепла экзотермических реакций путем циркуляции свежего раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Кроме того, образующиеся при газовом способе мелкие кристаллы  $\text{CaCO}_3$  плохо отфильтровываются и отмываются.

Раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  проходит серию реакторов, где взаимодействует с размолотым фосфогипсом. Плохо растворимый известняк  $\text{CaCO}_3$ , образующийся в результате реакции, выпадает в осадок. Его фильтрованием отделяют от 35-40 %-го раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , который нейтрализуют серной кислотой (для удаления избытка  $\text{NH}_3$ ) и концентрируют в многокорпусной выпарной установке. Полученные выпариванием кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  после центрифугирования высушивают. Для получения 1 т сульфата аммония расходуется 1340 кг гипса, 340 кг  $\text{CO}_2$ , 60 кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 260 кг  $\text{NH}_3$ . Процесс экономически целесообразен при условии, что суточная производительность установки составляет не менее 300 т сульфата аммония.

Использование аммиака для производства сульфата аммония, получаемого в значительных количествах в качестве побочного продукта в таких крупнотоннажных производствах как коксохимическое, менее экономично, чем для производства более концентрированных и агрохимических ценных азотных удобрений. Однако проблема использования процесса конверсии фосфогипса в сульфат аммония может быть весьма актуальной в связи с развитием азотно-сернокислотных схем переработки природных фосфатов для получения сложных удобрений. Замена части серной кислоты на сульфат аммония в этих процессах дает определенную экономию и тем самым увеличивает эффективность производства сложных удобрений. Это обстоятельство может быть проиллюстрировано на примере суммарных реакций процесса переработки азотной вытяжки по сульфатному способу:

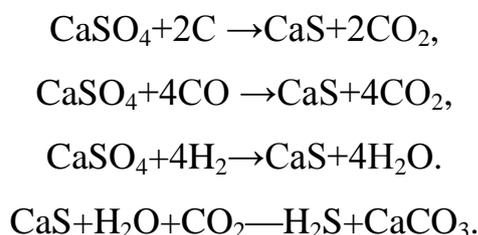




При получении из фосфогипса 1 т сульфата аммония выделяется 760 кг высококачественного осажденного мела, который может быть использован в производстве строительных материалов, для известкования почв и ряда других целей.

Переработка фосфогипса в сульфат аммония может быть организована и в более сложном варианте, предусматривающем прокалку осажденного мела с последующим расширением образующегося CaO путем его обработки растворами аммонийных солей (например, NH<sub>4</sub>Cl) и одновременным получением концентрата нерастворимых в них редкоземельных элементов. При этом насыщенный аммиаком раствор CaC<sub>2</sub> карбонизируют газами печей прокалики с целью регенерации NH<sub>4</sub>Cl, а повторно образующийся осадок CaCO<sub>3</sub> вновь прокалывают с получением очищенного CaO, направляя газы прокалики на стадию карбонизации.

Большое внимание уделяется процессам переработки фосфогипса в элементную серу и известь, в серную кислоту и известь. Для этого сульфат кальция подвергают восстановлению коксом или продуктами конверсии природного газа:



Определенный практический интерес представляет бактериальное выщелачивание серы из фосфогипса с помощью сульфатредуцирующих и других бактерий.

Ежегодно в мире сбрасывается в отвал около 80-100 млн. т фосфогипса, на что расходуется примерно столько же средств, сколько на добычу

природного гипсового камня в таком же количестве. Поэтому очень важной является проблема получения высокопрочных гипсовых вяжущих материалов и строительного гипса на базе фосфогипса. В ряде зарубежных стран (Япония, Франция, Бельгия и др.) фосфогипс достаточно широко используют для этих целей (объем его мирового потребления в этом направлении составляет около 2,5 % от производства).

В Республике в опытно-промышленных условиях освоен способ получения высокопрочного вяжущего ( $\alpha$ -модификации полугидрата сульфата кальция), при котором фосфогипс обрабатывают в автоклавах с добавлением поверхностно-активных веществ и некоторых вода растворимых неорганических соединений в качестве регуляторов кристаллизации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  при условиях, обеспечивающих переход дигидрата, полученного при переработке апатитового концентрата, в полугидрат. Образующуюся суспензию фильтруют, твердый осадок высушивают, крупные фракции подвергают размолу. Получающийся продукт используют для производства строительных изделий. На базе фосфогипсовых отходов в России в течение ряда лет действует цех высокопрочного гипсового вяжущего мощностью 360 тыс.т/год, продукцией которого является широкий ассортимент изделий строительного назначения.



*Фото №3. Переработка фосфогипса.*

Аналогичная переработка фосфогипса, получаемого из фосфоритов, не требует использования специальных регуляторов кристаллизации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  ввиду присутствия в нем обеспечивающих то же действие

примесей. На рис. 6 представлена принципиальная схема установки производства полугидрата сульфата кальция из этого фосфогипса. Возможным технологическим вариантом утилизации фосфогипса по данной схеме является его гидротермальная обработка в виде пульпы (Ж:Т=1) в автоклаве в течение 20-40 мин при температуре 140-170°C с последующим фильтрованием образующихся кристаллов полугидрата и их сушкой дымовыми газами с получением готового продукта.

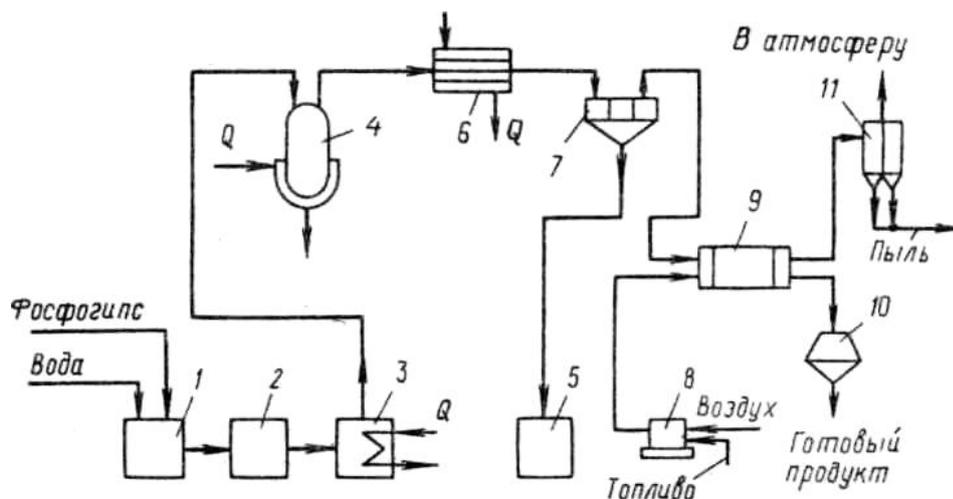
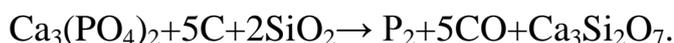
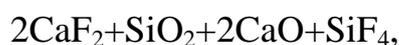
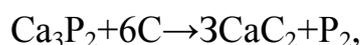
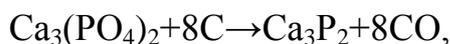


Рис. 1. Схема опытно-промышленной установки переработки гипсовых отходов: 1 - смеситель; 2 – емкость - накопитель; 3 - расходная емкость; 4 - автоклав; 5 - сборник фильтрата; 6 - теплообменник; 7 - ленточный вакуум-фильтр; 8 - топка; 9- сушильный барабан; 10 - бункер; 11 – циклон

Отходы производства термической фосфорной кислоты. Термическое восстановление три кальция фосфата проводят при помощи углерода (кокса) в электропечах с введением в шихту кремнезема в качестве флюса:



Процесс сопровождается побочными реакциями, важнейшими из которых являются следующие:



На 1 т получаемого фосфора в электропечи образуется до 4000 м<sup>3</sup> газа с высоким содержанием оксида углерода, 0,1- 0,5 т ферро фосфора, 0,05-0,35 т пыли и 7,5-11 т силикатного шлака, а также около 50 кг ферро содержащих шламов.

Утилизация шлама, ферро фосфора, пыли и газов. Образующийся в конденсаторах жидкий фосфор собирается под слоем воды в сборниках, откуда **сифонируется** в отстойники. Здесь фосфор расслаивается с образованием шлама (фосфор, пыль, диоксид кремния, сажа), из которого получают фосфорную кислоту.

Образующиеся при восстановлении Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фосфиды железа (Fe<sub>2</sub>P, Fe<sub>3</sub>P) периодически сливают из печи. При застывании их расплава образуется чугуно подобная масса – ферро фосфор, выход которого зависит от содержания в исходной руде оксидов железа. Его используют в основном в металлургии как присадку в литейном производстве или как **раскислитель**, а также в качестве защитного материала от радиоактивного излучения.

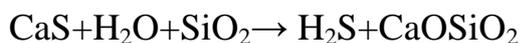
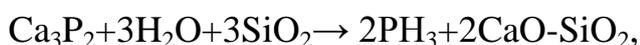
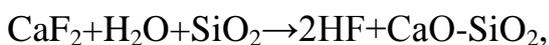
Пыль, собирающаяся в электрофильтрах при очистке печных газов, может быть использована как минеральное удобрение, так как она содержит до 22 % усвояемого **веществ** P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и K<sub>2</sub>O (иногда до 15 %).

Газ, покидающий конденсаторы, содержит до 85 % оксида углерода, 0,05 % фосфора, 0,2-0,4 % PH<sub>3</sub>, 0,5-1 % H<sub>2</sub>S и другие примеси. Его обычно используют как топливо, но целесообразнее после очистки от примесей (PH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, P и др.) использовать СО в химических синтезах.

Утилизация шлаков. Электротермическая возгонка фосфора сопровождается образованием больших количеств огненно-жидких шлаковых расплавов, содержащих в среднем 38- 43 % SiO<sub>2</sub>, 2-5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 44-48 % CaO, 0,5-3 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,5-1 % MgO, 0,5-1 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и другие компоненты. Решение проблемы рациональной утилизации фосфорных шлаков является задачей большой государственной важности. Однако оно осложняется особенностями химического состава таких шлаков. Присутствие в них фтора (примерно до 3,6 % в виде CaF<sub>2</sub>), фосфора (примерно до 3,6 % в виде P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), серы не дает

возможности непосредственно применить для утилизации этих шлаков ряд методов, используемых, в частности, при переработке доменных шлаков. В этой связи в нашей стране были проведены исследования, направленные в основном на переработку фосфорных шлаков в строительные материалы и изделия из них: разработаны процессы получения гранулированных шлаков, шлакового щебня, шлаковой пемзы, минеральной ваты, литых и других строительных изделий и материалов. Использование **электротермофосфорных** шлаков в стране с этими целями превышает 2 млн. т/год.

Учитывая необходимость, утилизация фтора, который в печном процессе в основном переходит в шлак, и применения гранулированного шлака, в ряде случаев целесообразно проводить гидротермическую обработку расплавленных шлаков непосредственно после их получения. Химические реакции, протекающие при взаимодействии расплавленных шлаков с водой или водяным паром, схематично могут быть представлены следующими уравнениями:



Кроме того, в таких процессах содержащийся в шлаке фосфор образует с кислородом воздуха  $\text{P}_2\text{O}_5$ , дополнительные количества которого получаются, возможно, еще и при окислении  $\text{PH}_3$ .

Перечисленные процессы протекают, например, при переработке расплавленного фосфорного шлака в шлаковую пемзу с применением струйных вода дутьевых аппаратов. Для проведения данного процесса не требуется разработки новой аппаратуры, так как для этой цели можно использовать оборудование, проверенное и применяемое при переработке доменных шлаков.

Вспучивание расплавленных фосфорных шлаков для производства шлаковой пемзы вода дутьевым способом может быть организовано на установках, выполненных в различных вариантах.

Наиболее легкую шлаковую пемзу, получают при переработке расплавленных шлаков бассейновым способом. Однако сложность герметизации опрокидных бассейнов существующих типов и отвода выделяющихся в них газов и паров заставляет отказаться от их применения для переработки фосфорных шлаков. Для этой цели требуются бассейны иных типов.

Производство шлаковой пемзы бассейновым способом является Гранулированные фосфорные шлаки можно использовать как активную минеральную добавку к цементной шихте (до 15 %). Их применение в цементной промышленности позволяет снизить расход топлива на 6-7 %. Шлака портландцемент на основе фосфорных шлаков интенсивнее приобретает в изделиях прочность, которая превышает прочность обычных цементов. Экономически целесообразным являются и производства из фосфорных шлаков шлакового щебня, минеральной ваты, шлакоситалловых и других изделий.

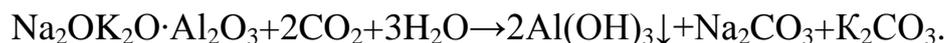
Использование фосфорных шлаков, таким образом, позволяет повысить рентабельность основного производства и получить дополнительную продукцию без затраты дорогого и дефицитного сырья.

Комплексное использование фосфатного сырья. Выше отмечалось образование больших масс отходов в процессах обогащения фосфатных руд. Например, на 1 т апатитового концентрата в настоящее время получают 0,6-0,7 т нефелинового концентрата. Одним из важнейших путей утилизации таких отходов является их комплексная переработка в соответствии с разработанной в Республике технологией, обеспечивающей получение ряда ценных и дефицитных продуктов: соды, поташа, цемента, глинозема. В соответствии с этой технологией порошкообразный нефелиновый концентрат спекают с известняком или мелом:

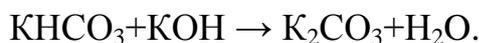


Образующийся осадок после дальнейшего отстаивания пульпы в сгустителе в виде шлама возвращают на спекание, а осветленный раствор подвергают

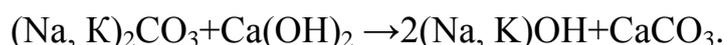
карбонизации газами печей спекания:



Для получения глинозема осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  отфильтровывают и подвергают кальцинации. В фильтрате (карбонатных щелоках) кроме  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  содержится определенное количество  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и бикарбонатов натрия и калия, что обусловлено присутствием  $\text{SO}_2$  в газах печей спекания и режимом процесса карбонизации. Для предотвращения коррозии аппаратуры кислые соли при помощи гидроксида натрия (каустической соды) переводят в углекислые:



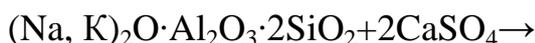
Для получения нужного количества щелочей часть карбонатных щелоков подвергают каустификации:



Отфильтрованный и промытый шлам, полученный при каустификации, направляют на спекание.

Эксплуатационные затраты на получение перечисленных продуктов по описанной технологии на 10-15 % меньше затрат при отдельном их производстве. Кроме того, при определенных условиях может быть исключен сброс производственных сточных вод.

Значительный интерес представляет разработка процессов совместной переработки нефелина и фосфогипса. В этом случае наряду с получением глинозема, цемента, соды и поташа может быть выделен  $\text{SO}_2$  с дальнейшим использованием его для получения серной кислоты или серы. Суть процесса может быть выражена уравнением



Наряду с этим могут быть получены цемент и сульфаты калия и натрия. Таким образом, замена известняка на фосфогипс в процессе комплексной переработки нефелина может позволить не только комплексно использовать

апатитовое сырье, но и способствовать утилизации твердых отходов производства экстракционной фосфорной кислоты [3].

### **3. Экспериментальная часть.**

#### **3.1. Химико минералогический состав и технологические свойства вторичного каолина Ангреновского месторождения**

Каолиновая глина Ангреновского месторождения является ценным и перспективным сырьем для производства глинозема, огнеупорных, керамических, стеклообразных и других материалов. Исследование процессов, протекающих в них при повышенных температурах, представляет как практический, так и научный интерес, поскольку процессы образования высокотемпературных фаз определяют технологию производства и свойства материалов на основе глинистых материалов.

К настоящему времени накоплена большая информация как экспериментального, так и теоретического характера об особенностях фазовых превращений при нагревании этих глин. Однако наличие противоречивых предположений относительно природы продуктов их дегитратации требует более детального изучения этих промежуточных фаз. Поэтому предпринято систематическое исследование поведения при термической обработке необогащенного Ангреновского каолина. По внешнему виду Ангреновский необогащенный каолин серого цвета жирный на ощупь. Текстура его плотная в комках, излом неровный, чешуйчатый. По минералогическому составу Ангреновский необогащенный каолин каолинитово – гидрослюдистый. При действии 10 % HCl каолин не вскипает. В составе прокаленного ангреновского необогащенного каолина содержание  $Al_2O_3$  находится в пределах 23,94 - 27,15 и он относится к группе полукислых, а по содержанию красящих оксидов – к группе сырья с низким содержанием красящих оксидов (см.табл.№1).

Огнеупорность Ангреновской глины более 1600 °С, она относится к

огнеупорным глинам.

Число пластичности исследуемой пробы равно 17, 41, она относится к малочувствительной группе сырья.

### Химический состав проб необогащенного Ангренского каолина

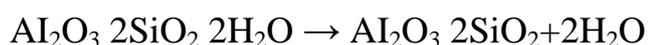
Таблица № 1

Пробы	Содержание компонентов в масс, %									
	№	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	A <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	п.п.п.
1	61,39	22,26	2,15	0,89	0,28	1,12	0,19	1,13	11,01	100,62
2	60,45	23,01	2,31	0,78	Сл.	1,09	0,13	0,82	10,49	99,6
3	58,8	20,73	1,44	2,09	0,40	1,00	0,2	1,43	11,12	
4	59,1	18,93	1,35	1,18	0,40	1,03	0,3	0,97	10,61	

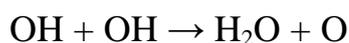
Из результатов исследования механической прочности на изгиб в сухом состоянии Ангренский каолин, относится к группе глинистого сырья с умеренной механической прочностью.

Из таблицы видно, что пробы необогащенного каолина характеризуются по химическому составу близостью природному минералу. На кривой (ДТА) дифференциального термического анализа проб наблюдается эндотермический эффект с интенсивными максимумами при 500°С и экзотермический эффект при 960°С.

На рентгенограммах дифракционные линии каолинита исчезают, остаются только лишь линии кварца. Реакция выделения воды в общем виде описывается:



удаление воды происходит по реакции:



протекающей внутри структуры и приводящей к разрыву межпакетных связей O — OH. Энергия портеры гидроксила, для каолинита равна 6565 ккал /моль/. Продукты дегидратации представляют собой сложную тонкодисперсную смесь различных масс. Основная масса при этом по составу и структуре, по

видимому, соответствует структуре, метакаолиниту.

Природа метакаолинита изучалась многими исследователями. Большинство исследователей приходит к заключению, что процесс дегидратации каолинита сопровождается изменением структуры, но не полным ее разрушением. Следовательно, метакаолинит до некоторой степени метастабильно сохраняет наследственную структуру каолинита и является рентгена аморфным промежуточным продуктом прокаливания.

При повышенных температурах начинается разложение метакаолинита на свободные аморфные оксиды – глинозем и кремнезем. В свою очередь из аморфного глинозема кристаллизуется -  $Al_2O_3$ , который активно взаимодействует с присутствующим кварцем, образуя муллит. Крестоболит образуется при перекристаллизации кремнезема, так как переход аморфного кремнезема в крестоболит обычное явление и энергетически выгоден. А также аналогично образованию крестоболита в случае кристаллизации кварцевого стекла.

Доказательством именно такого механизма образования высоко температурных фаз является данные рентгенографии, в частности появление крестоболита с момента образования муллита и постепенное к уменьшения и исчезновение кварца по мере развития муллита и крестоболита. На рентгенограммах появление линий муллита крестоболита наблюдается при температурах, незначительно превышающих температуру экзотермической реакции, посвящено ряд экспериментальных исследований, и единое представление по этому вопросу отсутствует.

Большинство исследователей приходят к заключению, что экзотермическая реакция обусловлена образованием муллита. Образование муллита и крестоболита легко обнаружить по появлению на рентгенограмме характерных линии 0,338 и 0,408 *нм*, соответственно. На ионизационных рентгенограммах, снятых с большой скоростью, эти линии из – за незначительной интенсивности при 1000 °С трудно обнаружить, так как они перекрываются интенсивными линиями кварца 0,334 и 0,420 *нм*. Поэтому

съемку рентгенограмм желательно производить по возможности с медленной скоростью.

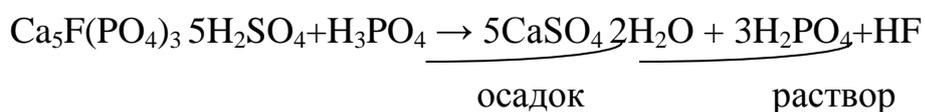
В рентгенограммах вторичного каолина, обожженного при различных температурах, обнаруживаются характерные максимумы кварца, кристобалита, муллита. Здесь мы наблюдаем при 1000°C появление линий высокотемпературных фаз 0,287 и 0,408 нм. Из рентгенограмм определены, с повышением температуры интенсивность линий муллита и кристобалита увеличивается. При 1500°C уменьшается интенсивность рентгеновских рефлексов, в основном кристобалита. Это связано с растворением его в образовавшейся жидкой фазе благодаря присутствию при местных ионов.

Таким образом, результаты исследований основных этапов процессов дегидратации, образования промежуточных фаз в Ангренском каолине показали последовательность фазовых превращений в широком интервале температур.

### **3.2. Химико-минералогический состав и технологические свойства фосфогипса Алмалыкского химического завода**

Поиска эффективных сырьевых материалов для получения и керамических материалов привели к изучению возможности использования в качестве основного компонента для получения стекол фосфогипса Алмалыкского химического завода, ранее не использовавшегося для этой цели. На Алмалыкском химическом заводе фосфорная кислота экстрагируется методом сернокислотного разложения фосфоритной муки Каратау с осаждением сульфата кальция в виде дигидрата. При смешении серной кислоты с фосфоритной мукой образуется фосфорная кислота и выпадает в осадок дигидрат сульфата (пульпа - суспензия).

Разложение муки протекает по уравнению:



Осадок состоит в основном из двухводного сульфата кальция и содержит примеси не разложившегося фосфата, фосфорнокислых солей и силикатов. Количественное содержание примесей зависит от минерального состава исходного сырья, налаженности производства, исправности аппаратуры, технологической дисциплины и т.д. Силикаты легко разлагается кислотами, выделяя в раствор ионы Na, K, Al и кремнекислоту.

Исследования показали, что содержание фтора в фосфогипсе составляет не более 0,1 – 0,4 %. Влажность фосфогипса зависит от качества работы вакуум фильтра и колеблется от 30 до 40 %. Объемный вес влажного фосфогипса в рыхлом состоянии варьирует от 0,531 до 0,581  $t/m^3$  и в среднем составляет 0,556  $t/m^3$ , фосфогипса, высушенного до постоянного веса в рыхлом состоянии, от 0,508 до 0,526  $t/m^3$ , в среднем 0,517  $t/m^3$ . Внешне фосфогипс Алмалыкского хим. Завода – легко комкующийся материал серого цвета с шелковистым блеском. Обладает специфическим запахом, сложение рыхлое, текстура беспорядочная структура мономинеральная.

Малоувлажненный материал представлен комками, слагающимися в рыхлую массу меж комковыми пустотами. В высушенном виде это мелкодисперсный порошок. В табл. №2 приведен гранулометрический состав фосфогипса. По данным ситового анализа, преобладающая фракция фосфогипса – частички размером 1,6 – 0,4 и 0,16 – 0,1 мм. Содержание фракции меньше 50 мк 2-3 %. Уд. вес фосфогипса, высушенного в естественных условиях составляет 2340 -  $кг/m^2$ , как у природного двухводного гипса. Удельная поверхность, определенная методом воздухопроницаемости, колеблется от до  $m^2/кг$ .

Для исследования с целью возможности использования фосфогипса Алмалыкского химического завода в керамической промышленности из различных мест отвалов были отобраны пробы фосфогипса. Различными методами всесторонне изучены состав, структура и свойства фосфогипса.

Для удаления влаги отобранные пробы выдерживали в эксикаторе над концентрированной и серной кислоты в течение трех суток. После

## Гранулометрический состав фосфогипса

Таблица № 2.

Характеристика сит			Остаток на ситах, %		
Номер сетки	Число ячеек	Проба №1	Проба №2	Проба №3	Проба №4
2,5	11,2	5,56	5,15	6,04	5,58
1,6	23,8	8,85	9,11	8,92	8,96
0,4	331	37,66	36,5	37,36	37,61
0315	494	2,06	2,10	1,92	2,03
016	1480	9,96	9,85	9,05	9,62
01	3400	28,10	28,01	27,73	27,94
0063	8270	5,40	5,95	6,03	5,79
005	13900	1,25	2,00	1,73	1,66
Прошло сито в $см^2$	13900	1,16	1,33	1,22	1,23
	Итого	100,00	100,00	100,00	100,00

тщательного измельчения они подвергались химическому и термографическому анализу.

Химический состав фосфогипса довольно постоянен и в основном содержит двухводный гипс с примесью кремнезема и незначительные количества  $P_2O_5$ ,  $P_2O_3$ . Гигроскопическая влага колебалась в пределах 30,5-33,10 %, гидратная вода 19,05-19,5 %. Расчетное количество двухводного гипса 87-96 %.

По данным анализа полученных рентгенограмм можно судить о близкой кристаллической структуре всех проб фосфогипса, взятых из различных мест отвала в разное время. На рентгенограммах наблюдается в основном линии дифракционных максимумов двухводного гипса со значениями межплоскостных расстояний:  $d=0,750$ ;  $0,425$ ;  $0,378$ ;  $0,304$ ;  $0,286$ ;  $0,267$ ;  $0,189$  нм, линии кварца:  $d=0,333$ ;  $0,244$ ;  $0,221$ ;  $0,180$  нм, которой составляет основную массу примесей.

При нагревании фосфогипс начинает терять кристаллизационную воду. При 150 °С интенсивность дифракционных максимум дзводного гипса уменьшается, появляются новые линии 0,596; 0,297; 0,273; 0,183; 0,168; 0,165 отвечающие полуводному сульфату кальция при температуре нагрева 200°С дзводный гипс в составе фосфогипса переходит в полуводный и частично в ангидрит. При 250°С и выше интенсивность линии полуводного гипса начинает сильно уменьшатся. С повышением температуры обжига до 400°С и выше появляются более интенсивные линии ангидрита. При температуре 250 °С и выше линия кварца исчезают, что свидетельствует о взаимодействии O<sub>2</sub> с СаО с образованием силиката кальция (0,682). при 1300°С и 1400°С, кроме ангидритовых, наблюдается линия 0,268 нм, соответствующая твердому раствору силикофосфата кальция.

Кривые ДТА фосфогипса имеют ярко выраженный двойной эндотермический эффект дегидратации дзводного гипса, появляющийся в интервале 100-180°С. Начало первого эндотермического эффекта фосфогипса проявляется при 100°С против 110°С в гипсе и достигает максимума при 145°С. Активная дегидратация начинается при более низкой температуре. Снижение температуры начало первого эндотермического эффекта, возможно, обусловлено примесями, содержащимися в фосфогипсе. Они могут быть представлены как механическими включениями, так и входит к кристаллическую решетку сульфата кальция (напр. СаНРО<sub>4</sub> 2Н<sub>2</sub>О).

### Химический состав проб фосфогипса

Таблица № 3.

№	Химический состав проб фосфогипса										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	п.п.п	Σ
1	13,01	0,94	25,2	0,71	2,21	0,29	0,25	39,71	1034	17,08	99,9
2	8,89	0,34	29,68	0,40	0,16	0,06	0,15	43,69	1034	14,89	99,6
3	13,79	0,58	31,33	0,68	Сл.	0,25	0,14	44,33	2095	6,5	99,56
4	10,12	0,68	34,75	0,83	Сл.	0,40	0,33	41,24	1,81	9,85	99,56
5	8,50	0,96	31,89	0,64	0,51	0,16	0,12	44,32	2,75	10,47	99,80
6	10,16	1,05	32,44	Сл.	Сл.	0,21	0,24	45,28	2,44	6,25	97,54

### **3.3. Методы приготовления и исследования опытных составов керамических масс**

При составлении керамических масс различного химического состава основой служил состав керамической массы для изготовления кирпича строительного назначения. В процессе исследования глина постепенно заменяет фосфогипсом, чтобы установить взаимосвязь между свойствами масс и их составом. Исследуемые составы опытных керамических масс приведены в таблице.

Исходные сырьевые материалы предварительно измельчали и затем на их основе составляли серии составов шихт с заданным соотношением компонентов. Приготовлением, таким образом, шихты подвергали тонкому мокрому помолу до прохождения через сито № 0063 (3-5 %). Полученный пресс порошок после увлажнения до 5 % пропускали через сито №16 и брикетировали в виде таблеток полусухим прессованием под давлением 20 МПа. Формование свойства экспериментальных пресс – порошков оказывается удовлетворительными. После прессования образцы четкие углы и грани и достаточную прочность. После сушки трещины и посечки отсутствовали. Усадка в воздушно сухом состоянии 1 %. Образцы обжигами в электрической печи в широком интервале температур (800-1000°С). Выдержка при конечной температуре 3 ч.

В качестве исходных веществ для приготовления и исследования опытных образцов послужили следующие сырьевые материалы:

- фосфогипс Алмалыкского химического завода;
- необогащенная каолиновая глина Ангрэнского месторождения;
- опилка от мебельного цеха.

В процессе исследования опытных составов кирпича определяем следующие основные свойства: плотность, предел прочности при сжатии, теплопроводность, вода поглощения, морозостойкость, фазовый состав.

Плотность исследованных образцов определялась пикнометрическим методом в толуоле при температуре 20°С величину плотности образцов

рассчитывали по формуле:

$$d = \frac{(\rho_2 - \rho_1) \cdot f}{\rho_3 + (\rho_2 - \rho_1) - \rho_2}$$

где  $d$  - плотность в  $кг/м^3$ ,  $\rho_1$  - вес пустого пикнометра в  $г$ ,  $\rho_2$  - вес пикнометра с толуолом,  $\rho_3$  - вес пикнометра с керамическим образцом в  $г$ ,  $f$  - удельный вес толуола  $786,7 кг/м^3$ .

Предел прочности при сжатии кирпича при изгибе кирпича определяли по ГОСТ 8462. Методы определения предела прочности при сжатии керамического, силикатного кирпича. Образцы измеряли с погрешностью до 1 мм. Каждый линейный размер образца вычисляли как среднее арифметическое значение, который получено результатам измерений двух средних линий противоположных поверхностей образца.

Диаметр цилиндра вычисляли как среднее арифметическое значение результатов четырех измерений: в каждом торце по двум взаимно перпендикулярным направлениям.

Испытание образцов на сжатии. На боковые поверхности образца наносили вертикальные осевые линии. Образец устанавливали в центре плиты пресса, совмещая геометрические оси образца и плиты, и прижимали верхней плитой пресса.

Нагрузка на образец должна возрастать непрерывно и равномерно со скоростью, обеспечивающей его разрушение через 20-60 с после начала испытания. Предел прочности при сжатии образца вычисляли по формуле

$$R_{сж} = \frac{P}{F},$$

где:  $P$  - наибольшая нагрузка, установленная при испытании образца, **МН(кгс)**;  $F$  - площадь поперечного сечения образца, вычисляемая как среднее арифметическое значение площадей верхней и нижней его поверхности,  $м^2$  ( $см^2$ ).

При вычислении предела прочности при сжатии образцов из двух целых кирпичей толщиной 88 мм или из двух их половинок результаты испытаний умножали на коэффициент 1, 2.

Для вычисления пределов прочности при сжатии образцов - кубов и образцов - цилиндров из природного камня, результаты испытаний умножали на коэффициент, указанный в таблице № 4.

### Коэффициенты для образцов - кубов и образцов - цилиндров

Таблица № 4

Размер ребра куба или диаметра $d$ и высоты $h$ цилиндра ( $d=h$ ), мм	Коэффициент для	
	Кубов	Цилиндров
200	1,05	-
150	1,00	1,05
100	0,95	1,02
70	0,85	0,91
От 40 до 50	0,75	0,81

При вычислении предела прочности при сжатии образцов из керамического кирпича полусухого формования, изготовленных по результатам испытаний умножали на коэффициент, вычисленный в соответствии с обязательным приложением.

Предел прочности при сжатии образцов в партии вычисляли с точностью до 0,1 МПа как среднее арифметическое значение результатов испытаний установленного числа образцов. [3].

Массу, среднюю плотность, вода поглощение и морозостойкость изделий определяли по ГОСТ 7025. Вода поглощение определяли при насыщении образцов водой температурой  $(20\pm 5)^\circ\text{C}$  при атмосферном давлении.

Марку кирпича по морозостойкости определяли по числу циклов попеременного и замораживания и оттаивания, при котором на изделии не возникают признаки видимых повреждений: шелушение, расслоение, растрескивание, выкраивание, а также изменение дефектов внешнего вида.

Выкраивания диаметров до 3 мм, образовавшиеся в месте резки кирпича или вследствие гидратации извести, не учитывали как признаки поврежде-

ния поверхности изделия при испытании на морозостойкость.

Кирпич считали морозостойким, если средняя по пяти образцам потеря прочности средняя по пяти образцам потеря массы – не более 3 %.

Испытание образцов на изгиб. Образец устанавливали на двух опорах прессы. Нагрузку прикладывали в середине пролета и равномерно распределяли по ширине образца согласно чертежу. Нагрузка на образец должна возрастать непрерывно со скоростью, обеспечивающей его разрушение через 20-60 с после начала испытаний.

Предел прочности при изгибе  $R_{изг}$ , ( $кгс/см^2$ ), образца вычисляли по формуле

$$R_{изг} = 3Pl / 2bh^2$$

где:  $P$  - наибольшая нагрузка, установленная при испытании образца,  $МН$  ( $кгс$ );  $l$  - расстояние между осями опор,  $м$  ( $см$ );  $b$  - ширина образца,  $м$  ( $см$ );  $h$  - высота образца посередине пролета без выравнивающего слоя,  $м$  ( $см$ ).

Предел прочности при изгибе образцов в партии вычисляли с точностью до 0,05  $МПа$  как среднее арифметическое значение результатов испытаний установленного числа образцов.

При вычислении предела прочности при изгибе образцов в партии не учитывали образцы, пределы прочности которых имеют отклонение от среднего значения предела прочности всех образцов более чем на 50 % и не более по одному образцу в каждую сторону.

Термический коэффициент линейного расширения образцов рассчитывать по химическому составу. Фазовый состав образцов были выявлены на основании данных рентгенографических и дифференциально-термических анализов.

#### **3.4. Исследование синтеза и свойства керамических масс на основе каолиновых глин и фосфогипса**

При разработке новых составов керамических масс одна из основных задач заключается в изыскании и исследовании соответствующих сырьевых

материалов с этой точки зрения перспективны вторичные сырье и отходы производства. Практический интерес в производства керамического кирпича представляют каолиновые глины и фосфогипс.



Фото №4. Керамический кирпич.

Целью настоящей работы является экспериментальные исследования возможности получения и изучения свойства кирпича на основе каолина и фосфогипса.

Для исследования приготовлено несколько составов керамических образцов, шихтовый состав которых изменяется в следующих пределах:

Каолиновая глина: 65-85 %;

Фосфогипс: 10-25 %;

Опилка: 5-10 %.

Материальные составы и изученные физико-химические свойства исследуемых керамических степенных образцов приведены в таблице.

Спекание образцов осуществляли в печи электрического сопротивления при 800-1000°C с температурным шагом 50°C. При достижении необходимой температуры образцы выдерживали в течение часа, охлаждали и подвергали физико-химическим исследованиям. Определяли усадку, предел прочности при сжатии, плотность, теплопроводность, вода соглашения, морозостойкость спеченный образцов. Установлено, что усадка терма обработанных образцов

увеличиваться с повышением температуры обжига. Экспериментальные исследования показали, что образцы, содержащие более 15 % фосфогипса в исходной смеси, имеют меньшую усадку, чем содержащие 5-10 % фосфогипса. Водопоглощение обожженных при различных температурах образцов зависит от содержания фосфогипса и температур.

Данные исследований свидетельствуют о том что в керамической массе, состоящей из 85 % глина и 10 % фосфогипса твердофазных процессы протекают наиболее интенсивно, вследствие чего спеченные образцы характеризуются высокой плотностью –  $1800 \text{ кг/м}^3$ . Анализ экспериментальных позволяет заключить, что процесс спекания при  $100^\circ\text{C}$  протекает в твердом состоянии, а в ии – с участием жидкой фазы, которая интенсифицирует процессы спекания и твердофазных превращений.

Установлено, что прочность исследуемых образцов при температуре  $800^\circ\text{C}$  несколько повышается. При температуре выше  $800^\circ\text{C}$  прочность их возрастает и при  $950^\circ\text{C}$  достигает наиболее высоко значения. Повышения прочности и морозостойкость образцов обусловлено упрочняющим эффектом стеклофазы.

Закономерности свойств керамических образцов, содержащих фосфогипса в зависимости от состава, послужили основанием для разработки новых составов керамического кирпича на основе композиций каолиновой глины и фосфогипса, что открывает широкие возможности практического использование отходов производства для получения керамических строительных материалов.

Результаты рентгенографического, петрографического и дифференциально-термических анализов подтверждают наличие линии минералов двухводного гипса и кварца, который составляет основную массу примесей. [3].

Изучен комплекс свойств кирпича и рекомендованы оптимальный состав с улучшенными физико-механическими и химическими свойствами. Оптимальный состав содержит мас. %: глина – 80 %, фосфогипс – 10 %,

опилка 10 %. [4]

### Физико – химические свойства керамического кирпича

Таблица № 5

№ мас- сы	Материальный состав			Огне- вая у- садка, %	Темпера- тура об- жига, °С	Предел прочности при сжатии, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	Предел прочности при изгибе, МПа (кгс/см <sup>2</sup> )	Водо- погла- шение %	Морозо- стой- кость, цикл
	Гли- на	Фосфо - Гипс	Опил- ка						
1	65	25	10	9,2	800	110	50	6	15
2	70	20	10	9,4	850	120	55	6,5	20
3	75	15	10	9,6	900	125	60	7	25
4	80	10	10	9,8	950	150	75	7,5	35
5	85	10	5	9,9	1000	120	55	6	50

Показана возможность получения строительного кирпича на основе отходов химической промышленности фосфогипс, вторичного каолиновой глины и можно рекомендовать для практического использования. Ожидаемый экономический эффект от применения составляет 15 % от суммы производственных расходов.

Таким образом, введение в керамическую массу фосфогипса положительно влияет на спекание и реакции в твердой фазе, а также формирование плотности и спеченной структуры, керамических образцов. Выявлены оптимальные составы керамических масс, содержащих 10-15 мас. % фосфогипса.

## Заключение

Разработаны экологически безопасные технологии переработки фосфогипса - многотоннажного отхода производства фосфорных удобрений, приведен один из путей решения экологической проблемы, который основан в использовании крупнотоннажных техногенных отходов для получения малоэнергоёмких строительных материалов. А именно:

- определены характеристики исходных материалов;
- изучены химико-минералогические состав и свойства вторичного каолина Ангреноского месторождения, фосфогипса Алмалыкского химического завода. На различных стадиях обжига приведено физико-химические исследование процесса термического превращений указанных алюмосиликатов и продуктов их термообработки;
- составлены и изучены различные композиции на основе исследуемых компонентов с целью разработки оптимальных составов керамических масс;
- установлено, что введение в керамическую массу фосфогипса положительно влияет на спекание и реакции в твердой фазе, а также формирование плотной и спеченной структуры керамических материалов, выявлены оптимальные составы керамических масс, содержащих 10-25 % фосфогипса;
- показано возможность замены глины фосфогипсом в составах керамических масс при изготовлении керамического кирпича .
- закономерности свойств керамических образцов содержащих фосфогипс в зависимости от состава, послужили основанием для разработки новых составов керамических материалов на основе композиций каолиновой глины Ангреноского месторождения и фосфогипса, что открывает широкое возможности практического использование отходов производства для получения керамических строительных материалов;

## Список использованной литературы

1. Арипова М.М. Путь решения экологических проблем. Вестник. ТашГТУ. с.129. 12.09.2013 г.
2. Ахметов, А.С. Исследование и обработка процессов гранулирования Фосфогипса с целью его дальнейшей переработки / А.С. Ахметов, Г.Ф. Дьякова // Обзорная информация промышленности по производству минеральных удобрений. М. с. 56. 1990 г.
3. Баженов П.И., Глибина И.В., Григорьев Н.А. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности. М. Стройиздат, с. 110. 2006 г.
4. Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А. Фосфогипс и его использование. М.: Химия, 224с. 1990 г.
5. Пикалов Е. С. Модифицированный керамический кирпич на основе низкосортной глины с.135. 2011 г.
6. Сергей И. Д. Завод по производству керамического кирпича. Томск с.116. 2008г.
7. Семенов В. Н. Строительные материалы и изделия. М.: Химия. с.201. 2002г.