

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 661.932

ТАШМЕТОВА ЗИЛОЛА ШУХРАТ КИЗИ

**УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ АСБЕСТОЦЕМЕНТНОГО
ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

ДИССЕРТАЦИЯ

Написанная , для получения академической степени магистра

5A320404 – Технология силикатных и тугоплавких материалов

Научный руководитель

к.т.н., доц. Мухамедбаева З.А.

Ташкент – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

В В Е Д Е Н И Е.....	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1.Современное состояние использования отходов асбестоцементного производства.....	8
1.2.Разработка технологий по переработке отходов асбестоцементного производства.....	26
Выводы.....	30
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ, ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	31
2.1. Методика проведения исследований	31
2.2. Методы проектирования состава асбестоцемента.....	32
2.3. Метод, предусматривающий использование коэффициентов взаимозаменяемости отдельных марок асбеста.....	34
2.4. Физико-механические испытания портландцемента и асбеста..	38
а) определение нормальной густоты цементного теста.....	38
б) определение сроков схватывания.....	39
в) определение степени распушки асбеста.....	39
г) определение плотности образцов.....	41
д) определение предела прочности образцов при изгибе.....	41
2.2. Характеристика сырьевых материалов.....	44
а) исследование характеристик отходов асбестоцемента.....	44
АО «Ахангараншифер»	
б) исследование портландцемента для асбестоцементных изделий...	58
Выводы.....	
ГЛАВА III. ПУТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ОТХОДОВ АСБЕСТОЦЕМЕНТНОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	61
3.1. Исследование влияния отходов производства асбестоцементных изделий на прочность асбестоцементного листа..	61

3.2. Исследование фазового состава асбестоцементных образцов с применением отходов производства.....	69
3.3. Технологическая схема использования отходов асбестоцементного производства.....	73
Выводы.....	75
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	76
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	77
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ.....	83
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	84

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в строительстве, в результате появления новых конструкционных материалов, совершенствование технологических процессов, произошла коренная переоценка подходов к выбору материалов, используемых в строительстве. Качество, надёжность, долговечность – вот основные требования, предъявляемые сегодня к строительным материалам.

С обретением независимости и становлением рыночных отношений в Республике Узбекистан произошли коренные изменения во всех отраслях промышленного производства, в том числе и в сфере строительной индустрии. Интенсивно ведётся промышленное строительство, возводятся высотные административные и жилые здания, резко возрос размер частного сектора в строительстве, широко развернулось строительство одно-, двух и трёхэтажных зданий общественных объектов, минифабрик, складов, клиник, колледжей, спортивных сооружений. Всё это требует большого количества недорогих кровельных и отделочных материалов, обладающих достаточной прочностью, не требующих при выпуске сложных технологических приёмов и высокой температуры. В своих трудах,[1,] И.А. Каримов отмечает, что «...новое строительство немыслимо без применения новых, современных материалов и конструкций».

К числу таких материалов можно отнести асбестоцементные материалы, которые отличаются полным отсутствием усадки, обладают высокой атмосферой и водостойкостью. Они не горючи, совместимы со всеми лаками и красками. Асбестоцементные изделия обладают низкой теплопроводностью, теплоизоляционностью и звуконепроницаемы.

Актуальность проблемы Многолетними исследованиями установлено, что большая часть образующихся промышленных отходов по своему минералогическому и химическому составу не уступают добываемому из недр земли сырью. Многие отходы являются незаменимыми сырьевыми компонентами в составах для получения строительных

материалов высокого качества. С учетом этого актуальна разработка и внедрение в производство строительных материалов прогрессивных энерго-ресурсосберегающих технологий. Существенно расширить сырьевую базу производства строительных материалов и изделий позволяет широкое вовлечение в производственный процесс образующиеся промышленные отходы. Кроме того, использование отходов различных отраслей народного хозяйства для получения строительных материалов способствует решению проблемы загрязнения окружающей среды, а также, что немаловажно, позволяет высвободить огромные площади полезной земли, занятые этими отходами. Решение проблемы расширения сырьевой базы производства низкомарочных вяжущих можно осуществить путем вовлечения в технологический процесс некондиционных цемент содержащих материалов и отходов. В том числе таких материалов, какими являются отходы асбестоцементной промышленности. Производство высокопрочных, отвечающих всем требованиям современной строительной индустрии, можно организовать и за счёт своих отходов производства листов и труб.

Проблема разработки состава и технологии получения асбестоцементных изделий с утилизацией собственных сырых и твёрдых отходов, загрязняющих экологическую систему промышленного предприятия, является актуальной.

Научная новизна заключается в следующем:

- разработан оптимальный состав асбестоцементных изделий, установлены зависимости между физико-механическими и эксплуатационными свойствами материала и составом, а так же выявлена зависимость физико-механических свойств асбестоцементного вяжущего от способа обработки;
- установлен оптимальный режим обработки асбестоцементных отходов и научно обоснована целесообразность совместной обработки компонентов асбестоцемента,

- установлен механизм действия примесей, содержащихся в сырых и твёрдых отходах, на процесс твердения асбестоцементных листов, - установлено влияние сырых и твёрдых отходов асбестоцементного производства на фазовый состав асбестоцементных изделий, заключающийся в том, что примеси, взаимодействуя с гидроксидом кальция, образуют гидросиликаты кальция, имеющие малую растворимость;

- выявлены закономерности прохождения процесса твердения и набора прочности, портландцементных образцов в присутствии обожженных твёрдых отходов производства асбестоцементных листов;

Цель и задачи исследования. Целью работы является разработка состава и технологии получения асбестоцементных листов с использованием сухих и влажных отходов асбестоцементного производства и получение на их основе строительных материалов.

Основные задачи: разработка состава цемента на основе отходов асбестоцементной промышленности для производства строительных материалов:

исследование связи между составом и свойствами строительных материалов на основе асбестоцементных отходов:

разработка технологии с подбором оборудования для утилизации сухих и влажных асбестоцементных отходов с целью получения строительных материалов и изделий с заданными свойствами

Методы исследований. В работе были использованы современные физико-химические методы исследований ДТА, РФА, а также стандартные физико-механические методы исследования асбестоцементных листов.

Научная и практическая значимость. Практическая ценность состоит в: разработке технологии утилизации асбестоцементных отходов. При выборе наиболее эффективного способа обработки асбестоцементных отходов, с целью получения цемента, обладающего высокими прочностными характеристиками был произведен анализ влияния способа обработки материала на его качество. Результат исследований заключается в том, что

разработанные составы асбестоцементных материалов с использованием отходов характеризуются повышением прочности, водостойкости и стойкости к воздействию агрессивных сред. Они могут быть использованы как кровельный и перегородочный материал при строительстве зданий и сооружений частного, сельскохозяйственного и бытового назначения.

Апробация. По материалам магистерской диссертации опубликованы статьи и тезиса.

Структура и объём диссертации. Магистерская диссертационная работа изложена на страницах компьютерного текста, состоит из введения, 3-х глав, заключения, списка использованной литературы из 52 источников.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Современное состояние использования отходов асбестоцементного производства

Асбестоцементные производства, как любые технические объекты, оказывают значительное воздействие на окружающую среду, и оно касается всех трех сред – воздуха, воды и почвы. Развитие асбестоцементной промышленности ведет к увеличению потребления воды и возрастанию объема асбестосодержащих отходов. Большое их количество, накапливаемое в процессе производства, свидетельствует о незавершенности технологической схемы и приводит к нарушению экологического равновесия, загрязнению окружающей среды из-за образования свалок и выбросов. Надежные способы захоронения шламов являются дорогостоящими, поэтому в мировой и отечественной практике почти не применяются. В то же время вывоз отходов на свалку без специальной обработки запрещен. В связи с этим все больше внимания уделяется разработке технологий по обеззараживанию и переработке шламов асбестоцементного производства.

Серьезные теоретические исследования проведены в области шламовых и зольных отходов, отходов горной добычи и переработки, отходов древесины и т.д. Из отдельных их видов или в комбинации с минеральным сырьем могут быть изготовлены почти все основные строительные материалы [2,3].

Асбестоцементные отходы и шламы в своем составе имеют компоненты, пригодные для получения на их основе строительных материалов различного назначения. Нельзя не отметить и еще одну причину, по которой вопросам их утилизации в настоящее время уделяется большое внимание: нехватку природных сырьевых ресурсов и повсеместное их удорожание. На практике довольно часто не используются исходные преимущества отхода: дисперсность, агрегатное состояние, наличие химически активных фаз, способность к химическому взаимодействию, гидратации, твердению и поверхностно-активных веществ. Обычно

основным критерием выбора отходов служит их химический состав. При таком подходе сырье безвозвратно теряет свои уникальные свойства. Согласно исследованиям [4,] у волокон асбеста с продуктами гидратации клинкерных минералов и последующей их карбонизации изменяются седиментационные характеристики. Такие волокна не способны витать и попадать в органы дыхания – следовательно, снимаются вопросы по экологической вредности асбеста. [5].

Твердые отходы асбестоцементного производства могут являться высококачественным сырьем для изготовления строительных материалов и изделий, так как обладают высокой потенциальной гидравлической активностью . Эффективный способ ее раскрыть – правильно подобранная термическая обработка твердых отходов [6]. В этом случае гидратные новообразования и асбест будут подвергаться деструктурированию, а в системе накапливаются безводные продукты, обладающие гидравлической активностью.

Отходы асбестоцементного производства в виде асбестита -выброс из отстойников представляют собой водную суспензию распушенных волокон асбеста, покрытых продуктами гидратации клинкерных минералов и неразложившихся цементных зерен. Стоит задача найти такой способ переработки асбестоцементных отходов, чтобы получить материал, безопасный для здоровья людей и окружающей среды, с достаточно низкой стоимостью, гарантирующей экономическую эффективность его дальнейшего использования. Авторы [7] систематизировали многочисленные данные о технологиях выпуска различных строительных материалов и изделий на основе асбестоцементных отходов. В зависимости от их вида, применяемого вяжущего и способов изготовления появляются материалы и изделия с различными свойствами: в частности, из мелких фракций асбеста и гидратированного цемента – теплоизоляционные скорлупы для изоляции трубопроводов диаметром 1–4 дюйма, другие термоизоляционные изделия.

https://ais.by/sites/ais.by/files/2010/201005/gubskaya_statya_fmt.jpg Наиболее исследованы технологии переработки асбестоцементных отходов в производстве газобетонов и изделий автоклавного твердения. Результаты показывают возможность повышения прочности автоклавных материалов на песчанистых портландцементных путях введения в состав бетонной смеси тонкомолотого затвердевшего асбестоцемента в количестве 6–8% массы цемента.

Авторы [8] предлагают использовать асбестоцементные отходы для изготовления безобжигового заполнителя пористой структуры. В настоящее время в асбестоцементном производстве ПРУП “Кричевцементшифер” в год образуется 104,2 т асбестита и 56,8 т твердых отходов, которые используются для посыпки дорог. Данное решение едва ли рационально, если учесть, что указанные отходы – ценное сырье для применения при выпуске строительных материалов различного назначения. Как показывают исследования [9], наличие асбеста обеспечивает повышенную прочность материала на растяжение. Наиболее высокой активности отходов можно достичь в результате обжига при температуре не менее 700 °С и помола. Однако это процесс энергоемкий, и для его осуществления требуется специальное оборудование.

Сухие асбестоцементные отходы обладают более высокой потенциальной гидравлической активностью по сравнению с влажными отходами. В результате прочность составов с сухими асбестоцементными отходами в возрасте 28 суток в 2 раза выше, чем у составов на основе влажных асбестоцементных отходов.

В германском научно-исследовательском институте проведены исследования по созданию технологии переработки асбестоцементных материалов. В начале асбестоцементный материал подвергался тепловой обработке, затем измельченный продукт обжига вводился в качестве добавки к цементу СЕМ I 32,5R в количестве 5–15%. Установлено [10], что 5%-ные добавки положительно влияют на свойства цемента, обеспечивая прирост прочности на 20% в 2-суточном возрасте, на 13 – в 28-суточном и на

11% через 90 суток. Оптимальное количество добавки асбестоцементных отходов способствует росту прочности как в ранние сроки твердения, так и в возрасте 28 суток. Результаты показывают, что наиболее перспективными для дальнейших исследований в данном направлении являются составы на основе сухих асбестоцементных отходов, набирающие в проектном возрасте прочность, которая превышает регламентируемую. Введение добавок, уменьшающих содержание водорастворимых хроматов, приводит к незначительному снижению марочности получаемой композиции, однако обеспечивает выполнение требования нормативных документов по содержанию Cr^{6+} . Вопросам утилизации асбестоцементных отходов в настоящее время уделяется большое внимание, что объясняется, прежде всего, нехваткой сырьевых ресурсов практически повсеместно и их удорожанием. В то же время асбестоцементные отходы в своем составе имеют компоненты, пригодные для получения на их основе строительных материалов различного назначения. Проблема утилизации асбестоцементных отходов актуальна и потому, что с ее решением уменьшается загрязнение окружающей среды.

По данным асбестоцементной промышленности, количество сухих отходов составляет 2,6-4% массы выпускаемых изделий. Объем влажных отходов, являющихся осадком сточных вод, в пересчете на сухое вещество достигает 1,5-2% массы сырья [11].

Наиболее целесообразно возвращать отходы в основное производство. Влажные асбестоцементные отходы с большим содержанием воды (до 30% по массе) необходимо вернуть в технологический процесс как можно скорее после завершения фильтрации, чтобы эффективнее использовать не гидратированную часть цемента. Такая задача частично решается при внедрении разработанных ВНИИ проект асбестоцементом малоотходной и безотходной технологий: продувочные воды из рекуператоров сливаются под формовочную машину. Однако и здесь эффективность использования негидратированных зерен цемента невысока, так как сливаемая порция

отходов попадает на повторную фильтрацию не сразу, а лишь через некоторое время. [12].

Степень гидратации цемента еще до выхода отходов из рекуператоров в отстойники составляет 90% и через 4-6 ч хранения в отстойниках дополнительно гидратирует еще 9% цемента. К тому же подача асбестоцементных отходов под формующую машину позволяет утилизировать не более 1/3 их общего объема. Повышение этого предела ведет к снижению прочности материала и к ухудшению фильтрационных характеристик асбестоцементной суспензии, увеличению уноса твердых частиц.

Для еще лучшего использования свойств влажных асбестоцементных отходов в асбестоцементном производстве необходимо заменить рекуператоры более совершенными аппаратами, в которых очистка воды и отделение твердого осадка происходят значительно быстрее.

Сухие асбестоцементные отходы можно ввести в асбестоцементную суспензию только после дробления и помола.

К сожалению, большую часть асбестоцементных отходов в связи с названными выше трудностями использования вывозят в отвалы. На ряде предприятий вопреки запрету влажные асбестоцементных отходов отгружаются строительными организациями и населению для выполнения теплоизоляционных засыпок, сухие для подсыпки дорог и железнодорожных насыпей. Лишь на некоторых заводах внедрена технология производства мелких стеновых блоков из сухих асбестоцементных отходов для возведения малоэтажных зданий. В этом случае сухие отходы используют в качестве крупного заполнителя, который перемешивают с портландцементом и песком и формируют на виброплощадках [12].

Наибольшее повышение активности отходов обеспечивает обжиг, при температуре не менее 700°C, и помол. Однако такой процесс оказывается энергоемким и для его осуществления требуется специальное оборудование.

Значительное повышение прочности материала наблюдается также при добавке в асбестоцементных отходах кремнеземистых компонентов фосфоритных шлаков, зол ТЭЦ, кварцевого песка и т.д., в результате реакции пуццоланизации. Известно, что такая реакция наиболее интенсивно протекает при температуре 174-200°С и давлении насыщенного пара 0,8-1,5МПа.

Влажные и молотые сухие асбестоцементные отходы имеют высокую удельную поверхность, что является причиной повышенной водопотребности материалов, полученных на их основе. Поэтому для получения строительных материалов с требуемыми физико-химическими характеристиками приходится применять жесткие смеси и прибегать к интенсивным методам уплотнения, в частности прессованию. Причем прессующее давление должно быть в пределах 30-50Мпа. Однако таким образом целесообразно изготавливать лишь небольшие по размеру изделия – плиты, кирпичи, стеновые камни и др.

В статье [13] анализируются свойства отходов асбестоцементной промышленности и возможности их утилизации в строительстве. Приводятся свойства цементного камня, асбеста и асбестоцемента. Во всех асбестоцементных производствах образуются два вида отходов: сухие и влажные.. Объем сухих отходов на предприятиях составляет 2,5...4 % от массы выпускаемой продукции. С другой стороны, образуются влажные отходы, представляющие собой взвесь продуктов гидратации цемента и асбестовых волокон. Эти осадки имеют влажность до 30 %. После отделения части воды в отстойниках, влажные отходы представляют собой пастообразную массу с содержанием воды до 70-80 %. Объем влажных отходов на некоторых заводах достигает, в пересчете на сухую массу 1,7 % от сырья. Влажные отходы целесообразно использовать повторно в производстве. Общие потери по всему технологическому циклу составляют 4-4,5 % от общего количества выпускаемой продукции, а на некоторых предприятиях количество отходов достигает 14 % [13,14,15].

Другой важный аспект проблемы утилизации асбестосодержащих отходов – повышение их экологической безопасности за счет снижения содержания водорастворимого шестивалентного хрома. В производстве асбестоцементных строительных материалов происходит насыщение сильно щелочных технологических и сточных вод соединениями шестивалентного хрома. Их содержание в водах достигает 5–20 мг/л при предельно допустимой концентрации 0,1 мг/л, что значительно превышает установленные нормы. В странах ЕС требования к содержанию водорастворимого Cr (VI) для цементов и материалов на их основе – не более 0,0002% . С использованием асбестоцементных отходов опробованы различные составы штукатурных смесей для наружной отделки, в рецептуру которых на стадии производства были дополнительно введены добавки-дехроматизаторы: щелок и сульфит натрия. Согласно требованиям, предел прочности при сжатии штукатурок в проектном возрасте характеризуется маркой М4, то есть прочность при сжатии должна быть не менее 4 МПа. [16].

Химический состав асбестоцементных отходов различных производств представлен одними и теми же компонентами, содержание и количество которых зависит от вида применяемого сырья и меняется в незначительных пределах. Основные оксиды CaO и MgO, общее содержание которых в асбестоцементных отходах в среднем составляет 69 %. В состав также входит небольшое количество оксидов алюминия и магния. Минералогический состав асбестоцементных отходов , представлен гидросиликатами, гидроалюминатами, гидроксидом и карбонатом кальция, а также хризотил-асбестом. Содержание гидратов клинкерных минералов составляет 53.58 % гидроксидов кальция и магния - 27.35 %, карбоната кальция 15.20 %, асбеста - 6.20 %. В размолотых отходах есть клинкерные минералы с гидратной оболочкой Присутствие негидратированных минералов объясняется неполной гидратацией цемента: в процессе производства и обработки изделий гидратация происходит на глубину зерна 6...9 мкм, при его диаметре более 10 мкм. Степень гидратации влажных отходов равна 0,9 еще до выхода

из рекуператоров в отстойники. В отстойниках, через 4...6 часов дополнительно гидратируется 9 % цемента и степень его гидратации становится равной 99 % [16]. Данных о степени гидратации цемента в сухих асбестоцементных отходах в литературе нет. Содержание хризотил-асбеста в асбестоцементных отходах зависит от его дозировки в шихте при производстве изделий и составляет 12.15 %.

Асбестоцемент - композит с дисперсной арматурой из хризотил-асбеста с его линейно-плоскостной ориентацией. Армирование можно характеризовать как направленно-сетчатое строение композиционного материала обуславливающее анизотропность его свойств. При растяжении асбестоцемента вдоль наката прочность оказывается в 1-1,25 раз больше, чем поперек наката. Это зависит от преимущественной ориентировки волокон вдоль наката. Еще ниже прочность на растяжение в направлении, перпендикулярном к слоям. Цементный камень в асбестоцементе имеет мелкопористую структуру. Направленно-сетчатое армирование цементного камня характерно для отдельных слоев, снимаемых с сетчатого цилиндра. Поскольку эти слои неоднородны, то изделия, получаемые в результате навивки таких слоев, получаются слоистыми. Плотным и прочным цементным камнем волокна скрепляются в зонах контакта. В результате в асбестоцементе образуется каркас из жестких асбестоцементных волокон, окруженных плотной цементной оболочкой, ячейки которого заполнены цементным камнем меньшей средней плотности (1500.1600 кг/м^3) и прочности. Модуль упругости цементного камня в асбестоцементе 0,88-1,27 МПа и его предельная растяжимость 25-40 МПа существенно отличаются от деформативных характеристик цементного камня. У цементного камня модуль упругости равен 21 МПа предельная растяжимость – 15-20 МПа. Коэффициент Пуассона асбестоцемента в среднем равен 0,22 прочность на растяжение при изгибе - от 17 до 35 МПа. Прочность на сжатие у асбестоцементных изделий не регламентируется, и составляет более 24,5 МПа. Прочность при изгибе с течением времени увеличивается. Средняя

плотность асбестоцемента, связанная со степенью гидратации вяжущего, с возрастом увеличивается до 1870-1900 кг/м³. Карбонизация гидроксида кальция также приводит к росту средней плотности. Общая пористость асбестоцемента составляет около 20-25 %. Свойства асбестоцемента во многом определяются не только объемом, но и характером пористости его цементного камня. В асбестоцементе около 65 % пор имеют диаметр менее 1 мкм, а поры диаметром более 20 мкм занимают 10-15 %. Пористость преимущественно открытая. В порах находятся воздух и вода, изменение содержания которой приводит к деформациям, в том числе, и короблению. Коэффициент теплопроводности асбестоцемента существенно зависит от его средней плотности, содержания асбеста, влажности и температуры. [17]. Так, при средней плотности асбестоцемента 1900 кг/м³ и естественной влажности коэффициент теплопроводности равен 0,348 Вт/(м·°C) , при средней плотности 1600 кг/м³ и сухом состоянии 0,23 Вт/(м·°C) . Необходимо заметить, что теплопроводность данного материала близка к аналогичному показателю ячеистых бетонов в два раза меньшей плотности (800-1000кг/м³).Теплостойкость асбестоцемента не превышает 500 °С, из-за дегидратации гидратных новообразований кальция при 480...590 °С. Образуется также свободный СаО, вызывающего растрескивание материала при последующем гашении.

Как показали исследования [17], прочность асбестоцемента в среднем снижается на 10 % через 25 циклов замораживания-оттаивания при средней плотности 1570 кг/м³, через 50 - при 1670 кг/м³, через 100 - при 1800 кг/м³. Разрушение при многократном замораживании и оттаивании начинается с расслоения асбестоцемента. Морозостойкость листов повышается с увеличением длины волокна. Заметно повышает морозостойкость гидрофобизация.

Изобретение [18] относится к области технологии силикатов и касается составов сырьевых смесей, используемых в производстве силикатного кирпича.

Сырьевая смесь содержит известь, отход обогащения апатитовых руд, кварцевый песок и дополнительно каустический магнезит и отход асбестоцементной промышленности при следующем соотношении компонентов, масс. %: известь - 4,0-5,0, отход обогащения апатитовых руд - 20,0-25,0, каустический магнезит - 1,0-2,0, отход асбестоцементной промышленности - 10,0-15,0, кварцевый песок - остальное. Изобретение относится к области технологии силикатов и касается составов сырьевых смесей, используемых в производстве силикатного кирпича. Известна сырьевая смесь, включающая известь, кварцевый песок.

Изобретение [19] относится к промышленности строительных материалов, а именно к получению ячеистого бетона неавтоклавного твердения. Техническим результатом является получение поробетона с заданной прочностью при растяжении.

В поробетоне, полученном отверждением сырьевой смеси, состоящей из портландцемента, микрокремнезема, природного песка, волокнистого заполнителя - асбеста и органического искусственного волокна, воды и комплексного порообразователя, включающего два пенообразователя, алюминиевую пудру, микрокремнезем и воду, гомогенизируемой в смесителе, используют комплексный порообразователь пастообразный КПП состава, масс. %: алюминиевая пудра 20-25 пенообразователи "Пеностром" и ПБ-2000 в соотношении 1:12-20 соответственно, 15-25 микрокремнезем 25-35, вода остальное, волокнистый заполнитель с диаметром 9-18 мкм и длиной 3-18 мм, содержащий в качестве органического искусственного волокна полипропиленовый "Фибрин" в соотношении асбест: "Фибрин" 1:55-99 природный песок с $M_{кр}=1,2-1,8$ при следующем соотношении компонентов сырьевой смеси, масс. % портландцемент 44-83,3 микрокремнезем 9-10 природный песок 0-30 КПП 0,7-1,5 волокнистый заполнитель 7-10 вода до В/Т от 0,32 до 0,53 а в качестве смесителя используют турбулентный смеситель "Турбо-0,25" с числом оборотов турбины в минуту 800-1000.

Одним из таких примеров является получение фибробетонов на основе отходов асбестоцементного производства. В наше время фибробетоны, в которых в качестве армирующего волокна выступает хризотил, являются одними из перспективных конструкционных материалов [19,20]. Для обеспечения совместной работы бетонной матрицы и армирующих волокон за счет физического и химического сцепления в зоне раздела поверхностей и последующей передачи приложенной нагрузки фибро волокнам их модуль упругости должен быть больше 8 ГПа. Хризотил-асбест, выступая в роли армирующего вещества, отличается повышенным модулем упругости и отвечает всем требованиям, предъявляемым к армирующим волокнам. Модуль упругости недеформированных волокон хризотила при площади поперечного сечения порядка $0,01 \text{ мм}^2$ составляет 175–210 ГПа. Его прочность при растяжении вдоль волокон равна порядка $30\,000 \text{ кгс/см}^2$, что выше прочности стали. Высокая поверхностная энергия и развитая поверхность волокон способствуют образованию устойчивых композиций с цементом, битумом и разными органическими соединениями, т.е. хорошие сорбционные способности и возникновение прочных топохимических связей позволяет хризотилевому волокну проявлять активную адгезию к большинству связующих и дисперсных ингредиентов [21]. Теплопроводность готового хризотил цемента может существенно изменяться в зависимости от плотности и содержания хризотилевых волокон. При наибольшей плотности 1900 кг/м^3 и естественной влажности теплопроводность является весьма низкой и составляет $1470,35 \text{ Вт/(м·К)}$. Хризотил цемент тепло- и морозостоек, выдерживает длительную эксплуатацию при 250°C и порядка 50 циклов замораживания-оттаивания, сохраняет свои первоначальные физико-механические свойства. Согласно исследованиям [21], содержание хризотила 0,5-1,5 % в бетоне увеличивает прочность при изгибе на 20-35 %, а при сжатии – на 10-11 %.

На сегодняшний день актуально создание композиционных материалов с заданными свойствами, обладающих экономичностью, доступностью, экологичностью и особыми физико-механическими свойствами [20,22-,24].

В обобщенном виде формула роговой обманки записывается в виде $R_7[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$, где $R = Ca, Mg, Fe$. Кроме собственно роговой обманки, у амфиболов выделяется изоморфный ряд тремолита ($Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$) и актинолита ($Ca_2Fe_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$) и группа щелочных амфиболов с повышенным содержанием натрия) [25]. В ленточных силикатах бесконечные цепочки тетраэдров соединены попарно. Амосит и крокидолит обладают волокнистой структурой, а тремолит, актинолит и антофиллит могут обладать волокнистой, и не волокнистой структурой. Минералы этой группы сходны по физико-механическим свойствам с хризотил асбестом, но имеют существенные различия в минералогической структуре.

Простейшая для слоистых силикатов структура отмечается для серпентина $Mg_6(OH)_8(Si_4O_{10})$. У серпентина выделяются массивная (лизардит), листоватая (антигорит) и волокнистая (хризотил) формы. Кроме того, встречается серпентин с высоким содержанием никеля (гарниерит). Таким образом, хризотил, лизардит и антигорит являются тремя основными полиморфными модификациями силикатных минералов группы серпентинов. Но только хризотил $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ обладает волокнистой структурой с каналом вдоль оси волокна. Химическая формула хризотила содержит в себе силикатный слой состава $(Si_2O_5)n2n-$, в котором три атома кислорода в каждом тетраэдре делят связи со смежными тетраэдрами и несиликатным слоем состава $[Mg_3O_2(OH)_4]n2n+$.

В хризотиле расстояния между кислородными вершинами в силикатном слое короче, чем расстояния между кислородными вершинами в магний содержащем слое, что приводит к скручиванию слоев с образованием полых цилиндров. Молекула магния располагается вне

завитков и, таким образом, подвергается воздействию окружающей среды. Тетраэдры соединяются друг с другом тремя общими вершинами и образуют плоский слой непрерывной протяженности в двух измерениях. Каждый слой с помощью ненасыщенных атомов кислорода, обращенных друг к другу, связан с другим аналогичным по строению слоем за счет диполь-дипольного притяжения, поэтому при измельчении наблюдается легкая расщепляемость хризотила на тончайшие волокна, хотя при этом данную волокнистую массу трудно перетереть в порошок [26-27].

В асбестоцементных изделиях волокна надежно связаны с бетонной матрицей. Это происходит потому, что в процессе гидратации цементного вяжущего происходит гидролиз трехкальциевого силиката с выделением гидроксида кальция. Образующийся в процессе химических реакций гидроксид кальция Ca(OH)_2 занимает 22,2 % от массы всех новообразований, т.е. практически пятую часть плотного цементного вещества [28]. Образовавшийся гидроксид кальция взаимодействует с веществами, находящимися в бетонной матрице, в результате чего ионы кальция хемосорбируются хризолитовыми волокнами в позиции, не заполненные магнием. Таким образом формируется монослой портландита Ca(OH)_2 на внешней поверхности волокон хризотил-асбеста. В итоге при дальнейшем взаимодействии уже с углекислотой воздуха на поверхности хризотилового волокна образуется сросток кальцита (CaCO_3) с волокнистой фазой [29-34]. Именно эти процессы ведут к безвозвратному изменению состава, физико-химических и биологических характеристик.

В изобретение [35]. была приготовлена сырьевая смесь для изготовления аглопорита используемое при производстве заполнителей для легких бетонов.

Сырьевая смесь для изготовления аглопорита содержит следующие компоненты, масс. %: шлак ГРЭС 56-64; отсеvy дробления андезита 25-36; асбестоцементные отходы 6-10; известь 1-2. Изобретение относится к

составам сырьевых смесей, используемых в производстве заполнителей для легких бетонов.

Изобретение [36]. относится к области технологии силикатов и касается составов сырьевых смесей используемых в производстве силикатного кирпича. Сырьевая смесь содержит известь, отход обогащения апатитовых руд, кварцевый песок и дополнительно каустический магнезит и отход асбестоцементной промышленности при следующем соотношении компонентов, масс. %: известь - 4,0-5,0, отходов обогащения апатитовых руд - 20,0-25,0, каустический магнезит - 1,0-2,0, отход асбестоцементной промышленности - 10,0-15,0, кварцевый песок - остальное. Изобретение относится к области технологии силикатов и касается составов сырьевых смесей, используемых в производстве силикатного кирпича. Известна сырьевая смесь, включающая известь, кварцевый песок .

Асбестоцементные отходы содержат большое количество гидратированных цементных минералов и асбеста. При обжиге они приобретают вяжущие свойства в результате обезвоживания гидратных составляющих цемента и асбеста. Оптимальная температура обжига 600-700°C. В этом температурном диапазоне завершается дегидратация гидросиликатов, разлагается асбест и образуется ряд минералов, способных к гидравлическому твердению.

Вяжущее с выраженной активностью можно получить смешиванием термически обработанных асбестоцементных отходов с металлургическим шлаком и гипсом при содержании в нем асбестоцементных отходов 40-50%, 50-60% шлака и 5% гипса. Активность вяжущего при 28-суточном водном твердении достигает 20-25 МПа.

Значительное повышение прочности материала наблюдается при добавке кремнеземистых компонентов (шлаков, зол ТЭЦ, кварцевого песка и т. д.) в результате реакции пуццоланизации. Известно, что такая реакция

наиболее интенсивно протекает при температуре 174-200°C и давлении насыщенного пара 0,8-1,5 МПа.

Из асбестоцементных отходов изготавливают облицовочные плитки и плитки для пола. Твердые сухие отходы дробят и тонко измельчают, а затем смешивают с портландцементом (15-20%) и увлажняют до 10-12%. Фактурный слой готовят в виде асбестоцементной пасты на основе белого или цветного портландцемента. Плитки размером 150 x 150 и 600 x 300 мм и толщиной 8 мм формуют в пресс-формах с подкладками из плексигласа или хромированной стали. Изделия из полусухой массы формуют при удельном давлении 1,5-2,5 МПа. Затвердевшие плитки имеют прочность на изгиб не менее 10 МПа и водопоглощение не более 22% [37].

Массу для формования плиток можно получить также смешиванием мокрых (70%) и молотых сухих (20%) асбестоцементных отходов с добавкой 10% портландцемента. Разработана технология формования плит из массы, содержащей 60-80% мокрых асбестоцементных отходов, 20-30% глины и 15-20% битума путем прессования их под давлением 1,5-2 МПа. Такие изделия имеют среднюю плотность 350-410 кг/м³, прочность на изгиб 0,06-0,15 МПа и на сжатие 0,12-0,32 МПа.

Из отходов асбестоцементного производства изготавливают теплоизоляционные материалы. Изделия в виде плит, сегментов и скорлуп получают из измельченных отходов с добавкой извести, гипса и песка. Теплоизоляционные материалы можно получать также из смесей асбестоцементных отходов, цемента, жидкого стекла и других вяжущих при введении в смеси газо- и пенообразователей. Так, газобетон на основе вяжущих из асбестоцементных отходов имеет прочность на сжатие 1,9—2,4 МПа и среднюю плотность 370—420 кг/м³.

Работами, выполненными в Киевском инженерно-строительном институте, установлено, что дисперсные асбестоцементные отходы, включающие продукты гидратации портландцемента, способны конденсироваться в камнеподобное прочное состояние при сближении

частиц до расстояния, когда проявляются силы взаимного притяжения. Это явление получило название «эффект упорядочения структуры силикатных веществ» и реализовано при создании ряда материалов контактного твердения. Поскольку основной компонент асбестоцементных отходов представлен продуктами гидратации портландцемента, они обладают контактно-конденсационными свойствами, что открывает возможности их использования для получения материалов различного назначения. Присутствие тонкодисперсного асбеста благоприятно отражается на физико-механических характеристиках конденсированного камня [38].

Асбестоцементные отходы в сочетании с известью и кремнеземистым компонентом могут служить сырьем для получения теплоизоляционных автоклавных материалов. Применение их возможно также в качестве эмульгатора и наполнителя холодных асфальтовых мастик. Рациональный состав мастики (кг): битум — 350, вода — 450, асбестоцементные отходы — 200. Получение мастики и нанесение ее на поверхность можно осуществлять в смесителях и агрегатах, применяемых для изготовления, транспортирования и нанесения штукатурных растворов.

Из смесей сухих асбестоцементных отходов и различных вяжущих можно изготовить легкие облицовочные изделия.

Молотые отходы затвердевшего асбестоцемента могут применяться как кристаллизационные добавки, особенно в условиях автоклавного твердения изделий. При введении их в состав бетонных смесей на песчаном портландцементе в количестве 6—8% массы цемента прочность автоклавных материалов на сжатие и изгиб повышается на 22-40%.

Новое направление утилизации асбестоцементных отходов — их применение при изготовлении экструзионных погонажных изделий.

Отходом асбестоцементного производства являются также бумажные мешки из-под асбеста, масса которых составляет около 0,8% потребляемого его количества. Освоена технология переработки мешков и введения получаемого вторичного целлюлозно-бумажного волокна (3—5% массы

асбеста) в сырьевую смесь для получения волнистых кровельных листов. При этом на 10—15% повышается их ударная вязкость.

Бумажные мешки размалывают в течение 15—20 мин в гидроразбивателе, куда их загружают в соотношении 60—75 кг на 2,5 м³ воды. Полученную пульпу с концентрацией 2,5—3% через буферную емкость и объемный дозатор насосом подают в турбосмеситель для смешения с асбестовой суспензией до загрузки цемента. Далее технологический процесс практически не отличается от обычного процесса производства. [39].

В смеси с пластичными глинами стекольный бой может служить основным компонентом керамических масс. Изделия из таких масс изготавливают по полусухой технологии, их отличает высокая механическая прочность. Введение стекольного боя в керамическую массу снижает температуру обжига и повышает производительность печей.

Выпускают стеклокерамические плитки из шихты, включающей 10—70% боя стекла, измельченного в шаровой мельнице. Массу увлажняют до 5—7%. Плитки прессуют, сушат и обжигают при 750—1000 °С. Водопоглощение плиток составляет не более 6%, морозостойкость — более 50 циклов. Битое стекло применяют также как декоративный материал в цветных штукатурках, а молотые стекольные отходы можно использовать как присыпку по масляной краске, абразив — для изготовления наждачной бумаги и как компонент глазурей. В керамическом производстве отходы возникают на различных стадиях технологического процесса. Сушильный брак после необходимого измельчения служит добавкой для снижения влажности исходной шихты. Бой глиняного кирпича используется после дробления как щебень в общестроительных работах и при изготовлении бетона. Кирпичный щебень имеет насыпную плотность 800—900 кг/м³, на нем можно получать бетоны средней плотностью 1800—2000 кг/м³, т. е. на 20% легче, чем на обычных тяжелых заполнителях. Применение кирпичного

щебня эффективно для изготовления крупнопористых бетонных блоков средней плотностью до 1400 кг/м^3 . [40].

В промышленности минераловатного производства образуется значительное количество отходов в виде «королька» и некондиционного минерального волокна.

Эти отходы в значительной мере утилизируются возвращением их в печь для получения минерального расплава, что позволяет снизить удельный расход сырья на 15-20%. Значительная часть отходов направляется в отвалы.

Отходы минераловатного производства содержат частицы «королька» размером 0,1-5 мм, агрегаты и свары размером до 800 мм. Химический состав отходов (% масс): SiO_2 – 42-45, Al_2O_3 - 12,5-14, Fe_2O_3 - 10-13, CaO - 22-25, TiO_2 - 0,8-0,9, MgO - 3,5-3,9, Na_2O - 1,8-2,0, K_2O - 1,2-1,3.

Отходы минераловатного производства можно использовать для получения стеновых блоков. Применительно к бетонам на отходах производства базальтовой ваты, экспериментально установлено, что более эффективно применение гипс содержащих вяжущих. Это обусловлено их способностью обеспечивать плотные контактные структуры со стекловидным заполнителем. Стекловидная структура поверхности королька является причиной низкой прочности бетонов на цементном вяжущем.

С целью повышения прочности бетона исследовано влияние наполнения бетонной смеси тонкодисперсными компонентами. В качестве наполнителей применялись базальтовая пыль-унос — отходы дробления базальтовой породы и цементная пыль. В бетонах на отходах минераловатного производства введение наполнителя не только улучшает микроструктуру цементного камня за счет раздвижки зерен цемента, но повышает сцепление новообразований с заполнителем. Базальтовая пыль-унос, обладая химическим сродством с заполнителем, обеспечивает адгезию цементного вяжущего к стеклофазе, снижает объемную деформацию и напряжение на границе поверхности заполнителя и цементного камня.

Цементная пыль печей содержит растворимые щелочи, которые химически взаимодействуют с поверхностью стеклофазы заполнителя с образованием соединений, способствующих сцеплению с цементным камнем в ранние и поздние сроки твердения бетона. Стекловидные отходы минераловатного производства после измельчения обладают способностью твердеть при затворении щелочным раствором. На основе таких вяжущих и различных заполнителей, в том числе полученных из спекшихся отходов минераловатного производства, можно также изготавливать стеновые, теплоизоляционные и другие изделия [41-42].

1.2.Разработка технологий по переработке отходов асбестоцементного производства

После механической обработки асбестоцементных изделий остаются обрезки листов, труб, стружка и пыль. Их можно использовать - вернуть в производство в качестве добавки к сухим компонентам. Для этого они должны быть измельчены так же, как сухие компоненты. Если отходы влажные, их нужно подсушить. Отходы для возврата в производство готовят так: обрезки и стружку дробят на дробилке, измельчают в мельнице, затем в определенном соотношении с цементом и асбестом подают на формовочную машину. Пыль улавливается рукавными фильтрами. Наиболее эффективно используются отходы при производстве изделий сухим способом. Шведская фирма «Этернит» вводит до 40% сухих асбестоцементных отходов вместе с сухими компонентами при производстве плит сухим методом. Поэтому целесообразно строить заводы с технологическими линиями, работающими по мокрому и сухому способу. В этом случае нет нужды возвращать затвердевшие отходы в асбестоцементную суспензию, их можно утилизировать непосредственно в сухой смеси. На одной технологической линии, работающей по сухому способу, можно ежегодно использовать около 15 тыс. тонн сухих отходов. Технологическая схема приготовления асбестоцементных отходов для

возврата их в производство (рис.1) предусматривает использование следующего оборудования: питателя для подачи обрезков в дробилку, дробилки, промежуточного бункера, в который подаются дробленые отходы, мельницы, сборника молотой смеси. Под сборником молотой смеси устанавливается питательный дозатор, который автоматически подает измельченную смесь в заданном соотношении для смешивания с другими компонентами - цементом, асбестом.

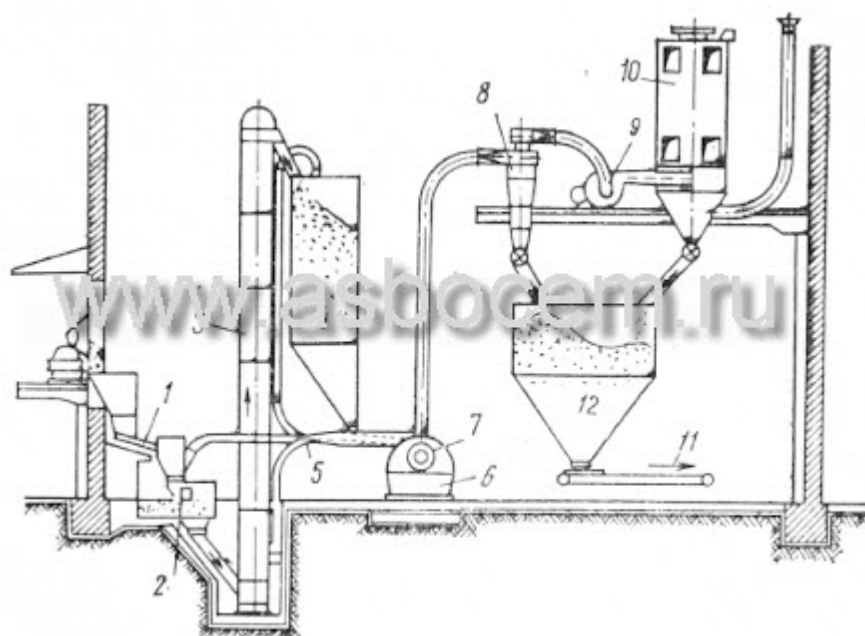


Рис.1. Схема установки для переработки асбестоцементных отходов:
1 - питатель для подачи обрезков; 2 - дробилка; 3 - элеватор; 4 - бункер для дробленых отходов; 5 - трубопроводы для подачи воздуха; 6 - роторная мельница; 7 - питатель; 8 - циклон; 9 - вентилятор; 10 - рукавный фильтр; 11 - питатель - дозатор измельченной смеси; 12 - сборник молотой смеси

Технологическая схема производства легкого мелкозернистого бетона с использованием «мокрых» отходов производства асбестоцементных изделий

По одной из технологий, отходы подсушивают и перерабатывают до получения фракции не более 20 мм. Затем их смешивают с водой и цементом в бетономешалке принудительного действия. Полученную массу укладывают в формы и уплотняют методом вибрации. Тепловая обработка отформованных плит производится в течение 18—20 ч при температуре, которая подбирается опытным путем в зависимости от вида использованного вяжущего. Изделия добивают необходимую прочность и приобретают лимитированную влажность (не более 10%) при твердении в естественных условиях или при сушке в сушилках. Тепловая обработка плит осуществляется в кольцевых индукционных электросушилках на вагонетках. Средняя плотность плит в сухом состоянии составляет 500 кг/м^3 , прочность на сжатие не менее 0,6 МПа, коэффициент теплопроводности не более $0,0897 \text{ Вт/м} \cdot ^\circ\text{C}$. Были изучены композиции на основе асбестоцементных отходов и легких органических материалов — костры льна и опилок.

Экспериментальными работами установлено, что смесь влажных отходов с молотой кострой хорошо формуется различными способами (прессование, трамбование, вибрирование), отформованные образцы обладают прочностью, достаточной для быстрого освобождения из форм. Кроме того, материал твердеет самостоятельно и не требует ввода специального вяжущего. Из отходов асбестоцементного производства изготавливают теплоизоляционные материалы. Изделия в виде плит, сегментов и скорлуп получают из измельченных отходов с добавкой извести, гипса и песка.

Теплоизоляционные материалы можно получать также из смесей асбестоцементных отходов, цемента, жидкого стекла и других вяжущих при введении в смеси газо- и пенообразователей. Так, газобетон на основе вяжущих из асбестоцементных отходов имеет прочность на сжатие 1,9—2,4 МПа и среднюю плотность $370\text{—}420 \text{ кг/м}^3$. Асбестоцементные отходы могут служить наполнителями теплых штукатурок и асфальтовых бетонов с высокой ударной вязкостью. Предложено использовать «мокрые» отходы производства асбестоцементных изделий в легких мелкозернистых бетонах

для полов жилых, общественных и других зданий взамен легких поризованных мелкозернистых бетонов. Технологическая схема производства легкого мелкозернистого бетона с использованием «мокрых» отходов дана на рис.2. Отходы, доставленные из отвалов автомобильным транспортом, подают с помощью грейфера в шламбассейн, где с помощью передвижной мешалки перемешивают с водой. С целью получения однородной массы производится мокрый помол отходов в течение 5—6 мин. После помола отходы в виде пульпы имеют среднюю плотность 1075—1080 кг/м³. Пульпа водяным насосом через жидкостный дозатор подается в смеситель, куда дозируются также цемент и песок. Готовую бетонную смесь транспортируют к месту укладки так же, как обычные строительные растворы.

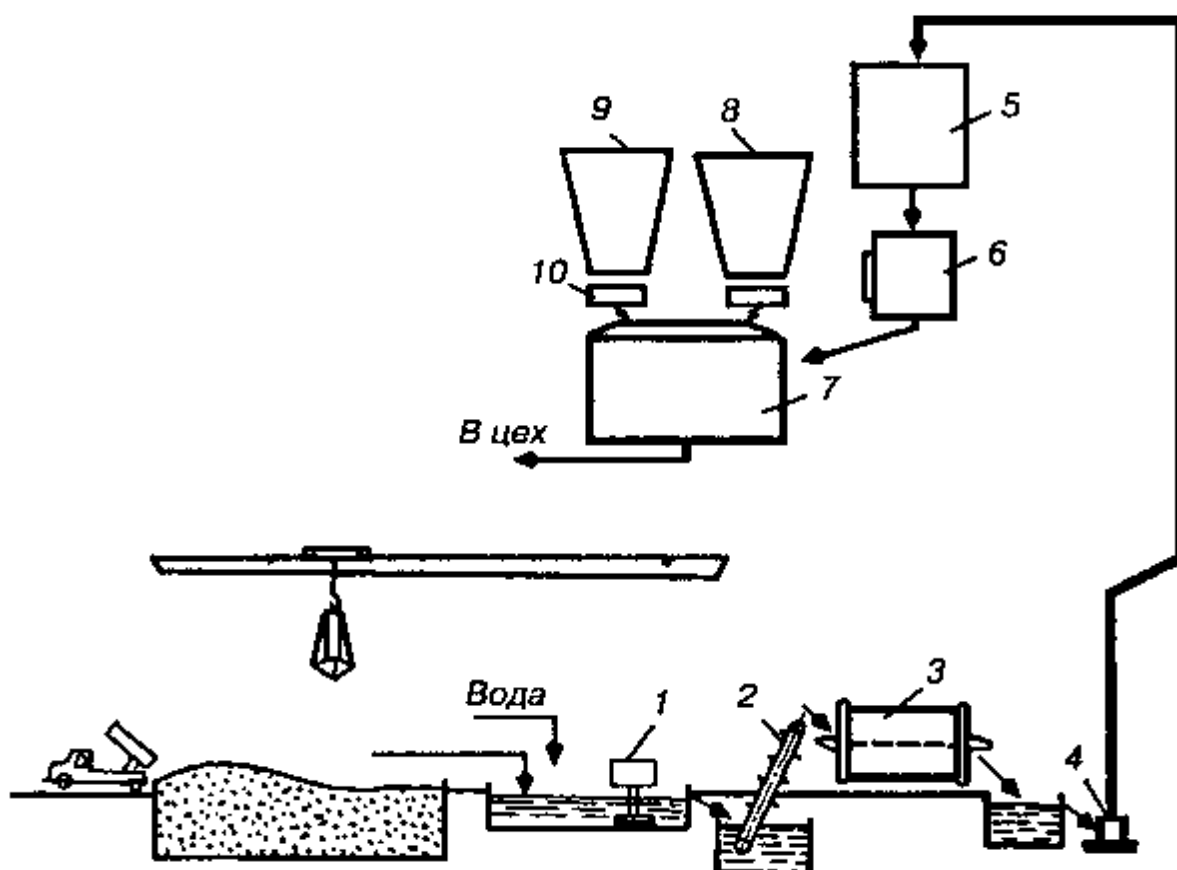


Рис. 2. Схема производства легкого мелкозернистого бетона с использованием «мокрых»

отходов производства асбестоцементных изделий:

1 — смеситель; 2 — элеватор; 3 — мельница; 4 — растворонасос; 5 — промежуточная емкость; 6 — дозатор; 7 — бетоносмеситель; 8 — бункер с песком; 9 — бункер с цементом; 10 — дозатор

Выводы.

Таким образом, из литературного обзора следует, что на сегодняшний день проблема утилизации отходов производства асбестоцементных изделий является актуальной и требует своего дальнейшего решения.

ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

При проектировании состава асбестоцемента выбирают необходимую смесь асбеста, и её количество в асбестоцементной смеси, применительно к изделиям с заданными физико-механическими свойствами. Это проводится обычно на основе технологических карт, предусматривающих использование определённых коэффициентов взаимозаменяемости отдельных сортов и марок асбеста. Наряду с этим основным методом используется ряд других методов, позволяющих оптимизировать состав асбестоцемента с учётом данных о реальных армирующих свойствах конкретных партий асбеста и и фракционного состава.

Таким образом, необходимо рассмотреть следующие методы проектирования состава асбеста:

- 1) с использованием коэффициентов взаимозаменяемости отдельных сортов и марок асбеста;
- 2) на основе экспериментальной оценки армирующей способности отдельных партий асбеста по сравнению с асбестом условного качества (так называемый метод «strengthunits»);
- 3) по экспериментальной оценке относительной армирующей способности отдельных партий в сравнении с «эталонным» асбестом;
- 4) с учётом данных о фракционном составе асбеста отдельных марок по гидроклассификатору.

Из приведённых методов, мы использовали метод проектирования состава асбеста с использованием коэффициентов взаимозаменяемости отдельных сортов и марок асбеста.

2.2. Проектирование состава асбестоцементной массы

Состав асбестоцементной массы характеризуется 4-мя показателями.

- 1) количество асбеста, % – а
- 2) количество цемента, % – в
- 3) степень распушки - d_a
- 4) степень измельчения цемента – d_x

Связь между показателями выражается формулой

$$\frac{a}{b} = 0,11 \frac{d_a^2}{(d_a + d_y) d_y} \quad (1)$$

Определяем внешнюю удельную поверхность распушенного асбеста:

$$q = \frac{118,5}{4,18 \cdot 10^2} \cdot S$$

S – удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$.

Определяем седиментационным методом гранулометрический состав цемента:

первая фракция n_1 %, диаметр частиц d_1 ;

вторая фракция n_2 %, диаметр частиц d_2 ;

третья фракция n_3 %, диаметр частиц d_3 ;

...

n - ой фракция n_n %, диаметр частиц d_n .

Объем взятого количества цемента $V = \frac{q}{j}$ (j – удельный объем

цемента).

Объемы, соответствующие фракциям:

$$1 \text{ фракция} - V_1 = \frac{V \cdot n_1}{100} = \frac{1}{6} \pi d_1^3 c_1 \cdot 10000^{-3}$$

$$2 \text{ фракция} - V_2 = \frac{V \cdot n_2}{100} = \frac{1}{6} \pi d_2^3 c_2 \cdot 10000^{-3} \quad (2)$$

$$3 \text{ фракция} - V_3 = \frac{V \cdot n_3}{100} = \frac{1}{6} \pi d_3^3 c_3 \cdot 10000^{-3}$$

...

$$n \text{ фракция} - V_n = \frac{V \cdot n_n}{100} = \frac{1}{6} \pi d_n^3 c_n \cdot 10000^{-3}$$

$$\frac{1}{6} \pi d^3 - d - \text{объем одной частицы}$$

c — количество частиц.

Определяем количество частиц каждой фракции:

$$C_1 = \frac{V \frac{n_1}{100} \cdot 10000^3}{\frac{1}{6} \pi d_1^3}; \quad C_2 = \frac{V \frac{n_2}{100} \cdot 10000^3}{\frac{1}{6} \pi d_2^3}; \quad C_3 = \frac{V \frac{n_3}{100} \cdot 10000^3}{\frac{1}{6} \pi d_3^3} \dots;$$

$$C_n = \frac{V \frac{n_n}{100} \cdot 10000^3}{\frac{1}{6} \pi d_n^3}. \quad (3)$$

C, C₁, C₂ - C₃ из формулы (2) заменяем C из формулы (3)

$$\frac{6 \cdot V \cdot 10000^3}{\pi d_{yp}^3} \cdot d_{yp}^2 = \frac{6 \cdot V \cdot 10000^3}{100 \cdot \pi} \cdot \left[\frac{n_1}{d_1^3} \cdot d_1^2 + \frac{n_2}{d_2^3} \cdot d_2^2 + \dots + \frac{nn}{d_n^3} \cdot d_n^2 \right],$$

В сокращенном виде:

$$\frac{1}{d_{yp}} = \frac{1}{100} \cdot \left[\frac{n_1}{d_1} + \frac{n_2}{d_2} + \dots + \frac{nn}{d_n} \right],$$

$$d_{yp} = \frac{100}{\frac{n_1}{d_1} + \frac{n_2}{d_2} + \dots + \frac{n_n}{d_n}} \quad (4)$$

Обозначаем поверхности каждой фракции f₁, f₂, f₃... f_n, их сумма обозначается через – F.

$$f_1 = \frac{\pi d_1^2}{4} \cdot \sin 60^\circ c_1$$

$$f_2 = \frac{\pi d_2^2}{4} \cdot \sin 60^\circ c_2$$

$$F = f_1 + f_2 + \dots + f_n = \frac{\pi}{4} (d_1^2 \cdot c_1 + d_2^2 \cdot c_2 + \dots + d_n^2 c_n) \cdot \sin 60^\circ = \frac{\pi}{4} \cdot d_{yp}^2 \cdot c \cdot \sin 60^\circ \quad (5)$$

c – условное количество цементных частиц.

В сокращенном виде формула имеет вид:

$$cd_{yp}^2 = c_1d_1^2 + c_2d_1^2 + c_2d_2^2 + \dots + c_nd_n^2 \quad (6)$$

Так как вес цемента будь это условные или используемые одинаковы, то количество первичных частиц можно определить по формуле:

$$C = \frac{V \cdot 10000^3}{\frac{1}{6} \cdot \pi d_{yp}^3} \quad (7)$$

2.3. Метод, предусматривающий использование коэффициентов взаимозаменяемости отдельных марок асбеста.

Коэффициенты взаимозаменяемости характеризуют сравнительную способность отдельных марок и сортов хризотил асбеста обеспечивать заданное значение предела прочности асбестоцемента при изгибе. Установленные в работах [43].они затем неоднократно уточнялись в работах [44] . Эффективность асбеста марки А-5-65 принята за единицу. Более высокие марки имеют большую эффективность и должны вводиться соответственно в меньших количествах, а более низкие марки, наоборот. Это отражается на значении так называемого эквивалентного соотношения.

Таблица1

Эквивалентные соотношения марок асбеста

Марка асбеста	А-3-60	А-4-40	А-4-20	А-4-5	А-5-65
Эквивалентное соотношение	0,81	0,88	0,95	0,97	1
Марка асбеста	А-5-50	А-6-45	А-6-30	А-6-40	А-6-30
Эквивалентное соотношение	1,07	1,15	1,25	1,40	1,50

Для достижения определённых физико-механических свойств асбестоцемента состав смеси асбеста и её содержание в асбестоцементной смеси подбирают с учётом сравнительной эффективности отдельных марок

асбеста, пользуясь их коэффициентами взаимозаменяемости (расходными коэффициентами). Эти коэффициенты нормируются в типовых технологических картах на производство определённых видов изделий. В качестве примера в табл.3.5 приведены эти коэффициенты для асбеста двух марок – А-3-50 и А-5-65.

Таблица 2

**Расходные коэффициенты (в %)
асбеста марок А-3-50 и А-5-65 в производстве различных видов
асбестоцементных изделий**

Наименование изделий	Расходные коэффициенты (в %) асбеста	
	А-3-50	А-5-65
Трубы:		
безнапорные	12,4	17,4
ВТ-6	14,1	19,8
ВТ-9	15,3	21,4
ВТ-12	16,1	22,5
Волнистые листы:		
ВО, УВ-6, СВ-1750	-	12,3
УВ-7,5; ВУ, СВ-2500	12,9	15,5
Крупноразмерные плоские листы (конструкционные, облицовочные и др.)	12,9	15,5

Пользуясь утверждёнными таблицами коэффициентов взаимозаменяемости, с учётом фактического наличия асбеста разных марок, расчёт состава асбестоцементной смеси ведут по следующей формуле:

$$a = \frac{100}{P_1/a_1 + P_2/a_2 + \dots + P_n/a_n}$$

где а – содержание смеси асбеста в асбестоцементной смеси, %; $P_1, P_2, \dots, P_n$ – содержание в смеси асбеста каждой марки, %; $a_1, a_2, \dots, a_n$ – коэффициенты взаимозаменяемости асбеста каждой марки, %.

В разных странах применяют разные марки российского, канадского и местного хризотил-асбеста, а также , амозитового и тремолитового асбеста, причём для всех используемых марок рекомендуется соответствующие таблицы взаимозаменяемости.

В Польше используют хризотиловый асбест, получаемый из многих стран (Россия, Канада, Австралия, Италия и др.), различных сортов и марок [45]. Сравнительную оценку их армирующих свойств можно получить на основе табл. 1, в которой для установления эквивалентных соотношений использованы данные о пределе прочности при изгибе асбестоцементных образцов, изготовленных при содержании асбеста соответствующей марки в количестве 15% массы асбестоцементной смеси. При этом предварительно для каждой марки асбеста было подобрано оптимальное, по мнению польских специалистов, время распушки (с).

Таблица 3

Сравнительное армирующее действие хризотил-асбеста различных марок

Показатели	Время распушки, с	Эквивалентное соотношение
A-3-70	15	0.94
A-3-60	15	1
A-4-40	15	1.29
A-6-45	4	3.26
JRT-40	15	0.73
PZ-4-110-41	12	0,96
1/80	24	1,13
4Z	15	1,33
5M	6	1,58

Представление о сравнительной технологической ценности отдельных марок российского и канадского хризотил асбеста можно получить из следующих ориентировочных данных:

Марка асбеста по ГОСТ 12871-67	A-3-70, A-3-60	A-4-40	A-4-20	A-5-65	A-6-45	A-6-40
Марка асбеста по канадской спецификации	4а, 4Д	4К	4Т	5R	6Д	7Д

Во многих странах Запада нормативы технологической ценности основных сортов и марок асбеста, с учётом их влияния на

производительность формовочных машин и качество изделий, выражают в условных единицах $(ТЦ)_a$. Некоторое представление о них можно получить из следующих данных W.R. Grace [46] : хризотил-асбест А-3 = 67; А-4 = 55; А-6 = 40. Технологическую ценность смеси асбеста $(ТЦ)_{ac}$ подсчитывают по правилу аддитивности, пользуясь значениями $(ТЦ)_a$ и процентным содержанием каждой марки в смеси:

$$(ТЦ)_{ac} = П_1 (ТЦ)_a' + П_2 (ТЦ)_a'' + + П_n (ТЦ)_a^n$$

Далее для определённых видов изделий устанавливают нормативные значения технологической ценности асбестоцементной смеси $(ТЦ)_{ac}$. Например, в США для напорных труб $(ТЦ)_{ac}=1000-1100$, для асбестоцементных листов – 750 и для безнапорных труб 650-700.

Исходя из приведённого рассчитывают необходимое содержание смеси асбеста в асбестоцементной смеси а, %:

$$a = \frac{(ТЦ)_{ac}}{(ТЦ)_a} 100$$

Таблица 4
Состав смеси асбеста для изготовления листов

Вид изделия	Асбест Джетыгаринского листа, %		
	А-5-50	А-6-40	А-6-65
Асбестоцементные листы	48*/15,5**	38/18	14/12,4

Примечание: * - процентное содержание асбеста, ** - коэффициент взаимодействия отдельных марок асбеста.

Расчёт смеси асбеста проводили по методу, предусматривающему использование коэффициентов взаимозаменяемости отдельных марок асбеста .

$$a = \frac{100}{\frac{П_1}{a_1} + \frac{П_2}{a_2} + + \frac{П_n}{a_n}}$$

где а – содержание смеси асбеста а асбестоцементной смеси, %; $П_1, П_2...П_n$ – содержание в смеси асбеста каждой марки, %; $a_1, a_2...a_n$ – коэффициенты взаимозаменяемости асбеста каждой марки, %.

$$a = \frac{100}{\frac{48}{15,5} + \frac{38}{18} + \dots + \frac{14}{12,4}} = 15,2$$

Содержание цемента определяется по формуле $100 - a = \%$ (цемента). В нашем случае это $100 - 15,2 = 84,8\%$.

2.4. Физико-механические испытания портландцемента и асбеста.

2.4.а. Определение нормальной густоты цементного теста.

При определении нормальной густоты цементного теста пользуемся металлическим цилиндрическим пестиком.

При определении сроков схватывания пестик заменяют иглой.

Нормальной густотой цементного теста считают такую консистенцию его, при которой пестик прибора Вика, погруженный в кольцо, заполненное тестом, не доходит на 5-7 мм до пластинки, на которой установлено кольцо. Нормальную густоту цементного теста характеризуют количеством воды для затворения, выраженным в процентах от массы цемента. Пробу цемента подготавливают по ГОСТ 5382-91. Данные приведены в таблице.

Таблица 5

Физико-механические свойства асбеста и портландцемента

Наименование материала	Влажность, %	Степень распушки	Сроки схватывания		Прочность на сжатие, МПа, 28 сут.	Нормальная густота цементного теста, %
			Начало, ч-мин	Конец, ч-мин		
Асбест	3	84	-	-	-	-
Портландцемент	-	-	3-0,5	4-27	38	28

2.4.б. Определение сроков схватывания

Момент начала схватывания определяют при свободном опускании иглы.

Иглу погружают в тесто через каждые 10 мин., передвигая кольцо после каждого погружения для того, чтобы игла не попадала в прежнее место.

После каждого погружения иглу вытирают. Во время испытания прибор

должен находиться в затемненном месте, где нет сквозняков, и не должен подвергаться сотрясениям.

Началом схватывания цементного теста считают время, прошедшее от начала затвердения до того момента, когда игла не доходит до пластинки на 1-2 мм. Концом схватывания цементного теста считают время от начала затвердения до момента, когда игла опускается в тесто не более чем на 1-2 мм.

2.4.в. Определение степени распушки асбеста.

Природный асбест обладает большим количеством микротрещин, по которым происходит его разрушение вдоль оси волокна. Благодаря наличию этих микротрещин в дальнейшем при небольших усилиях производится дальнейшая распушка его на предприятиях, использующих асбест в качестве полуфабриката для производства изделий.

Распушка асбеста может производиться двумя способами: «сухим» и «мокрым».

При «сухом» способе асбест обрабатывается на бегунах: микротрещины, имеющиеся в его кристаллах, распространяются на всю длину волокна, благодаря чему происходит увеличение его поверхности, что позволяет производить его разделение по длине волокна и удаляют из него пыль и галь. Вместе с тем наличие в асбесте при обработке на бегунках гали влечет за собой укорачивание волокон асбеста за счет их рассечения ребрами частичек сопутствующей породы: одновременно с этим, чем больше распушено волокон, тем труднее удалить из него пыль и галь и тем больше будет этих вредных примесей в товарном асбесте.

При «мокрым» способе распушки производят увлажнение асбеста перед обработкой его на бегунах. Достижимый при этом положительный эффект объясняется повышенной гидрофильностью асбеста – он легко смачивается водой. Вода, проникая в трещины агрегатов волокон асбеста, оказывает на их стенки давление, величина которого зависит от диаметра трещин, и тем больше, чем меньше их диаметр. При наличии в воде

растворенных в ней поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые адсорбируясь на поверхности трещин, значительно повышают давление на их стенки. В результате этого расклинивающего действия на тончайшие волокна асбест легко распушивается. Таким поверхностно-активным веществом для асбеста является гидрат окиси кальция, которым всегда насыщена отработанная в асбоцементном производстве (отфильтрованная на сукне) вода.

Существуют несколько способов определения степени распушки асбеста, которые можно применять в зависимости от способа распушки.

1. Определение степени распушки по сопротивлению пробы асбеста фильтрацией через него воздуха.
2. Определение по удельному объему осадка, выделенного из порции водной суспензии.
3. Определение по величине удельной поверхности.
4. Определение диаметра волокна при помощи микроскопа.

Асбест осыпают по наклонной плоскости, металлический цилиндр с внутренним диаметром 88 мм и емкостью 1 л. Расстояние нижнего края наклонной плоскости от верха цилиндра должно быть 50 мм. После наполнения цилиндра излишек асбеста снимают ножом вровень с краем цилиндра и взвешивают цилиндр с асбестом с точностью до 1гр. Объемную массу вычисляет по формуле:

$$\gamma = (P_1 - P)/1000$$

где: P_1 - вес цилиндра с асбестом в гр., P - вес пустого цилиндра в гр.

Степень распушки асбеста определяется по фиксации объёма осадка

$$P = \frac{V}{1000} \cdot 100 = \frac{V}{10}$$

Среднее арифметическое результатов двух измерений составила $\delta = 84$

$$\text{см}^3 - P = \frac{840}{10} = 84\%$$

Сроки схватывания и марку цемента определяли по ГОСТ 5382-91.

2.4.г. Определение плотности образцов.

Для определения плотности полуфабрикатов можно использовать изготовленные на пресс-форме образцы или образцы размеров 70 мм специально вырубленные шаблоном (штампом) из асбестоцементного наката, при этом линейные размеры вырубленного образца принимают равными размеру шаблона, а лабораторного образца равными размеру пресс-формы.

Плотность образца γY_0 г/см³ определяют по формуле (1):

$$\gamma Y_0 = P/S \cdot R$$

где P - масса образца, г; S - площадь образца, см², R - толщина образца, см.

В случае, если необходимо определить объемную массу затвердевающего образца в сухом состоянии, он высушивается по постоянной массы при температуре 105-115⁰С и расчет объемной массы г/см³ производят по формуле (2).

$$\gamma Y_0 = P_{\text{сух}} / S \cdot R$$

где P_{сух.} масса высушенного образца, г.

На основании определения плотности (объемной массы) сырца и определения его объемной массы в сухом состоянии производят сравнение различных составов и делают выводы о технических свойствах качества сырца.

2.4.д. Определение предела прочности образцов при изгибе

Вырубают из образцов раскроя асбестоцементного наката заводского приготовления или изготавливают в лаборатории по описанной выше. Образцы определенных размеров помещают в металлические или стеклянные пластинки, на них наносят соответствующие номера. Образцы хранят в стопах в воздушно-влажных условиях до испытаний или подвергают тепло-влажностной обработке по законному режиму термообработки.

Для испытания образцов на предел прочности при изгибе удобно изготавливать образцы размером 40х160 мм толщиной 5-10 мм, в этом случае можно воспользоваться при испытании прибором МИН-100, описанным в работах по испытанию цемента в соответствии с ГОСТ 3104- 86 или другим рычажным приборам.

После испытания образцов на изгиб замеряют их толщину в месте излома и рассчитывают величину предела прочности, кгс/см² по формуле.

$$R_{\text{изг}} = (3P \cdot \frac{1}{2} B \cdot R) \cdot K$$

где: $R_{\text{изг}}$ – предел прочности образцов в соответствующий срок испытания, кгс/см²;

P – величина разрушающей нагрузки, кг;

l – расстояние между опорами в приборе, см;

B – ширина образца, см; h – толщина образца в месте излома, см;

K – константа прибора, зависящая от состояния плеч прибора.

При испытании призм, размер которых соответствует ширине и длине стандартного образца 40·160 см, расстояние между опорами прибора 100 мм, на приборе МИН-10 коэффициент $k=1$, т.к. на шкале прибора указывается полная действующая нагрузка.

В этом случае формула (1) принимает вид (2)

$$R_{\text{изг}} = 37,5 \cdot (P/h_2)$$

За величину предела прочности принимается среднее арифметическое прочности шести (трех) образцов, твердевших определенный срок по заданному режиму.

Для изучения характеристик сырьевых компонентов и отходов промышленности были проведены следующие анализы: -рентгенофазовый, -дифференциально термический, -химический.

Рентгенофазовый анализ проводили при следующих факторах: температура окружающей среды 10-35⁰С; относительная влажность до 80% при 250⁰С, атмосферное давление 630-800 мм.рт. ст.

Диапазон углов перемещения детектора (углов дифракции) от 0 до плюс 166⁰ (против часовой стрелки) и от 0 до минус 100⁰ (по часовой стрелки). Шаги перемещения детектора при ступенчатом режиме: 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00⁰ угловая отметка на ленте самопишущего потенциометра осуществляется через 0,1 или 1⁰. Рентгеновская трубка 1,5 БСВ 23 Cu.

Погрешность при несоблюдении всех факторов 0,5%.

Термограммы снимали при скорости подъема температуры 10^0 в минуту, скорость ленты- 180 мм/ч.

Для проведения этих анализов, природные сырьевые материалы и отходы промышленности высушивались в сушильном шкафу при температуре 105-110⁰С до постоянной массы и тщательно измельчались в агатовой ступке до полного прохождения через сито №008.

Для проведения экспериментов высушенные материалы измельчались в лабораторной барабанной мельнице до остатка на сите №008 10-15%.

Рентгенофазовый анализ вяжущих материалов рентгеновским методом направлен, главным образом, на определение состава и количества соединений, образующихся в том или ином продукте, а также дисперсности твердой фазы.

Качественный фазовый анализ производится путем сравнения межплоскостных расстояний и их интенсивности, полученных при расшифровке данной рентгенограммы, с табличными данными.

Дифференциально-термический анализ основан на измерении изменения энергии системы в процессе нагревания. Физические и химические процессы, протекающие с поглощением или выделением тепла, на непрерывной дифференциальной кривой выражаются серией определенных эндотермических и экзотермических эффектов.

Дифференциально-термический анализ образцов осуществляли на дериватографе. Скорость подъема температуры 10 град./мин., масса навески 1гр.

Максимальная температура 1000⁰С.

η ДТА 1/10

η ДТС 1/10

η ТГ 100

Начальное напряжение 88 и 1000⁰ Сt = 53'ТГ_к = 51.

Рентгенофазовый анализ проб проводили на приборе ДРОН-2

Режим работы установки:

- а) анод трубки Си
- б) высокое напряжение -50 кВ
- в) анодный ток - 40 мА
- г) уровень скорости счета - 1000 имп/с
- д) постоянная времени - 5с
- е) скорость движения детектора - 1/4 мин.
- ж) скорость движения диаграммой бумаги - 600 мм/ч
- и) фильтр никель.

Исследуемые пробы для дериватографического и рентгенофазового анализов высушивали до постоянной массы при 105-110⁰ С и измельчали до удельной поверхности 490 м²/кг.

2.5. Характеристика сырьевых материалов.

а) отходы асбестоцементного производства ОАО «Ахангараншифер»

Асбест - это волокнистый минерал, один из видов минерального сырья, с применением которого изготавливается более 3 тысяч видов материалов и изделий в различных отраслях промышленности.

Асбестоцемент - композиционный материал, получаемый при твердении водной смеси портландцемента и асбестового волокна. Он водонепроницаем, огнестоек и морозостоек.[47]. Хризотил-асбест – это тонковолокнистый белый или зеленовато-желтый минерал ($3\text{Mg}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с шелковистым блеском, образующий прожилки в ультраосновных породах, преимущественно в перидотитах. Прожилки имеют поперечно-волокнистое строение с длиной волокон от долей миллиметра до 5-6 см (изредка до 16 см), толщиной менее 0,0001 мм. Основным свойством этого минерала является способность сминаться, распушаться в тонковолокнистую массу, подобную льняной и хлопковой, пригодного для изготовления несгораемых тканей.

В Лондоне на Броунском [16] асбестоцементном комбинате были проведены испытания состава, ускоряющего седиментацию частиц асбестоцемента при освещении оборотной воды в отстойниках. Необходимость этих испытаний была вызвана включением в производственную программу выпуска изделий специального назначения, в которых до 30% цемента заменяются диатомовой землей или вспученным перлитом. Седиментация отходов такого сырья замедлена, так как оно содержит большое количество мелких фракций. Испытания проводились двухцилиндровой круглосеточной листоформовочной машине с форматом барабаном диаметром 1040 мм и скоростью движения сукна 32 м/мин. Использовался асбест 3-5 сортов.

В качестве агента, ускоряющего седиментацию, был взят 1%-й водный раствор полиакриламида (ПАВ), представляющего собой анионактивный полиэлектролит.

В Австрии действуют стандарт, согласно которому критическое содержание асбестовой пыли на рабочих местах на асбест перерабатывающих предприятиях составляет 1 волокно/см³. На заводах фирмы Eternit соблюдение и даже снижение этой нормы обеспечивается комплексом мероприятий, уменьшающих или предотвращающих пыление. Формование асбестоцементных изделий производится только мокрым способом. Обрезка кромок и другую обработку изделий производят по возможности в не затвердевшем состоянии. Обрезку уголков и другие виды механической обработки осуществляет низкоскоростными зубчатыми инструментами, которые оснащены системой отсоса пыли. Кроме того, воздух очищается высокоэффективными передвижными отсасывающими установками и расположенными на больших площадях пылеулавливающими сетками. Запрещена продувка производственных помещений сжатым воздухом. Применение высокопроизводительных фильтров обеспечивают соблюдения нормы запыленности отфильтрованного воздуха менее 0,1 мг/м³. В качестве фильтрующей среды применяет игло пробивные сукна.

Исследование характеристик асбестов Джетыгаринского месторождения. Основным сырьем для производства асбестоцементных изделий являются асбест и портландцемент. Хризотил-асбест – это тонковолокнистый белый или зеленовато - желтый минерал с шелковистым блеском ,образующий прожилки в ультраосновных породах. Прожилки имеют поперечно- волокнистые строения с длиной волокон от долей мм до 5-6 см, толщиной 0,0008 мм.

Хризотил асбест, так же как змеевик или серпентин, является водным силикатом магния, имеющим теоретический состав $H_4Mg_3Si_2O_9$, что соответствует содержанию в нем: Mg - 43,46%, SiO_2 - 43,5%, H_2O - 13,04%. Практический состав хризотила-асбеста отличается от теоретического содержанием железа и некоторых других элементов. Железо в нем частично изоморфно замещает MgO.

Химический состав хризотил-асбеста различных месторождений меняется в следующих пределах.

Таблица 6

Химический состав хризотил асбеста

Основные элементы	Содержание %
SiO_2	40-42,5
Al_2O_3	0,5-2,0
Fe_2O_3	1,0-5,0
FeO	0,4-2,0
MgO	36-41,0
CaO	0-0,5
MnO	0-0,1

Волокнистость структуры хризотил — асбеста впервые доказана К.В. Васильевым на основе рентгеновских снимков.

Исследовать структуру асбеста по этому методу очень трудно. Единичный кристалл очень тонок, поэтому приходится исследовать агрегат, состоящий из огромного количества единичных кристаллов. В результате получаемый материал оказывается недостаточным для определенных выводов. По аналогии с другими родственными кристаллами, структура которых установлена в достаточной степени, была предложена гипотетическая структура хризотил - асбеста.

Основу кристаллической структуры асбестового минерала составляют кремнекислородные тетраэдры (рис.1).

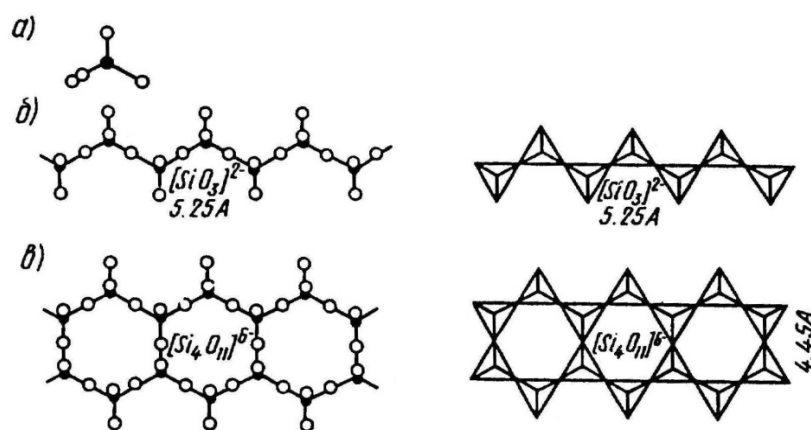


Рис.1-Кристаллическая структура хризотил асбестовой решетки

Тетраэдры через общую кислородную связь образуют -Si-O-Si- связи.

На рис.2 показан сеточный пакет кристаллической структуры хризотил асбестового минерала. Он состоит из двух пакетов активного слоя $Mg(OH)_2$ или $Al(OH)_3$.

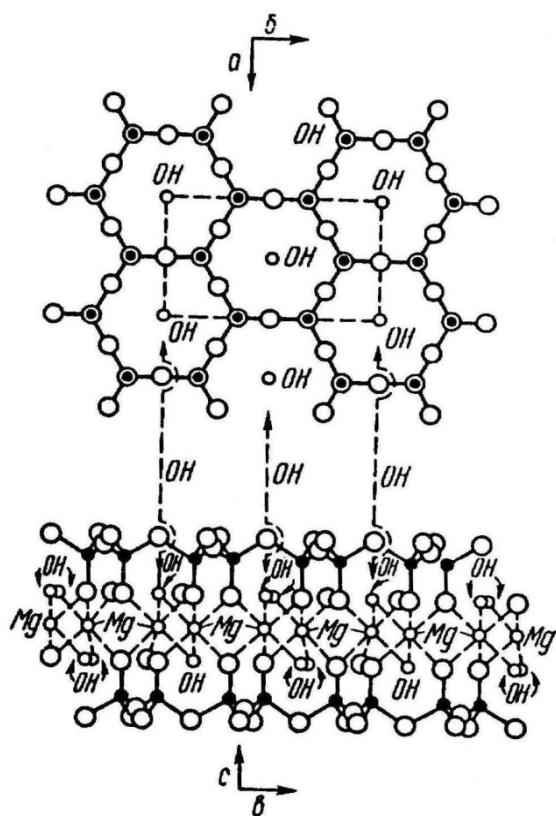


Рис.2. Шестигранная сетка кристаллической структуры хризотил асбеста.

Пакеты связаны между собой слабыми связями Ван-дер-Ваальса, поэтому при воздействии на структуру он легко расщепляется на пакеты.

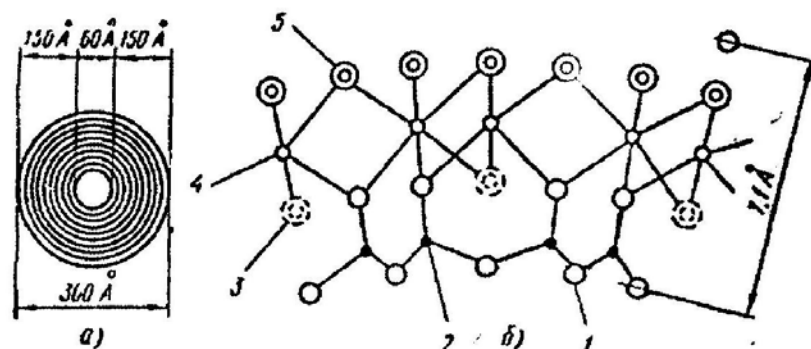


Рис.3. Структура хризотил асбеста3

а) трубочки, образующие пакеты б) кристаллическая структура серпентинового пакета 1-кислородные атомы 2-атомы кремния 3, 5-гидроксильные группы, 4- атомы магния.

Кристаллическая структура хризотил - асбеста, согласно гипотезе, состоит из цепей силиция - кислорода. Прочная связь между силицием и кислородом существует только внутри цепей, она и определяет высокую прочность асбеста по оси волокнистости. Боковую же связь между цепями осуществляет MgO и H_2O , сравнительно слабо связанные с основным скелетом цепи силиция и кислорода. На основании этой гипотетической структуры хризотил - асбеста, была выведена для него следующая формула: $(OH)_6Mg_5Si_4O_{11}H_2O$. Из этой формулы вытекает, что приблизительно четверть всей кристаллизационной воды связана менее прочно, чем остальная часть.

Основной параллелепипед кристаллографической решетки хризотил - асбеста, кристаллизующийся в моноклинной системе с углом $\beta=93^{\circ}16'$ имеет следующие размеры: $a=14,66\text{\AA}$, $b=18,5\text{\AA}$ и $c=5,3\text{\AA}$ ($\text{\AA}$ - ангстрем, равный 10^{-8} мм), где размер c принят по оси волокнистости.

Предложенная структура хризотил асбеста хорошо согласуется с чрезвычайно тонковолокнистым его строением, высокой механической прочностью, гибкостью и эластичностью волокон, а также легкой отдачей MgO при воздействии даже слабых кислот. [48].

При рассмотрении сильно распушенного хризотил асбеста под микроскопом при значительном увеличении были отмечены волокна диаметром $0,0008$ мм, что приближается уже к пределу разрешающей способности оптического микроскопа. Отсутствие возможности экспериментального доказательства существования более тонких волокон вызывало у многих исследователей и знатоков асбеста сомнение и способности их дальнейшему расщеплению.

Поэтому, в литературе часто указывается предельная толщина волокна хризотил асбеста в $0,0008$ мм. Этот вопрос оставался открытым вплоть до изобретения электронного микроскопа. Электронный микроскоп построен по принципу обычного оптического микроскопа, но поток световых лучей в нем

заменен потоком электронов, а оптические линзы - электромагнитными. Увеличение изображения в электронном микроскопе достигает 50 тыс.



Рис.4.Микрофотография чистого хризотил асбеста

Главным свойством асбеста является способность распушиваться в тонковолокнистую массу, подобную хлопковой. Это свойство обусловило второе название хризотил асбеста, применявшееся ранее на Урале.

В производстве асбестоцементных изделий используется асбест хризотиловый 3-6 сортов . Асбест 0-6 групп делится на марки в зависимости от фракционного состава, определяемого методом сухого рассева на контрольном аппарате из четырех сит, размерами ячейки в свету 12,7мм; 1,35мм; 4,8 мм; 0,4 мм. В производстве листовых изделий использует асбест 5 и 6 сорта.

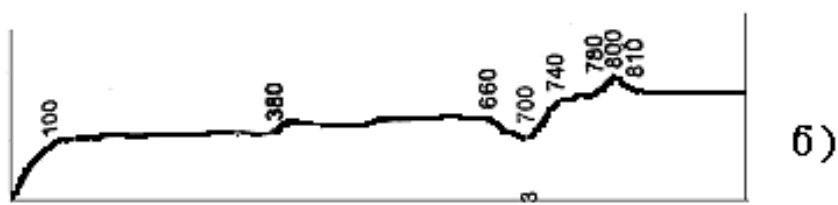
Хризотил-асбест устойчив к действию щелочей и интенсивно разлагается кислотами. Высокая удельная поверхность предопределяется его адсорбционную активность по отношению к $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Около 70% адсорбционной воды удаляется из асбеста при 110°C , остальная часть при 370°C . Испарение влаги приводит к снижению прочности

волокон асбеста примерно на 20%. Удаление кристаллов химической воды при 600-770⁰С сопровождается эндотермическим эффектом и необратимой потерей прочности волокон асбеста.

На рис.5 представлены рентгенограмма и термограмма хризотил асбеста Джетыгаринского месторождения. Как видно, на термограмме фиксируются эндотермические эффект при 100⁰С, обусловленный испарением большей части адсорбционной влаги. При температуре 380⁰С имеется малоинтенсивный эффект при 660-740⁰С показывает удаление кристаллохимической воды из минерала.

Термограмма хризотил-асбеста Джетыгаринского месторождения



Рентгенограмма хризотил-асбеста Джетыгаринского месторождения

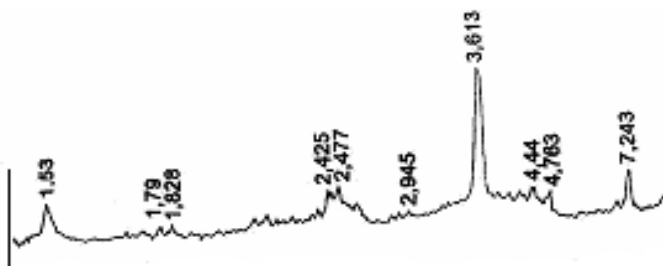


Рис.5. Рентгенограмма (а) и термограмма (б) хризотил асбеста Джетыгаринского месторождения

Потеря массы навески 0,57 г составило 0,07 г или 12,28%, что примерно соответствует теоретическому содержанию воды. При 780⁰С

появляется экзотермический эффект с максимумом при 800°C , характеризующий кристаллизацию минерала форстерита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

При производстве асбестоцементных изделий традиционным мокрым способом образуется шламовые отходы, состоящие из водяной суспензий асбеста и цемента.

Твердые частицы асбеста и цемента накапливаются в обработанной производственной воде и отводятся в промышленный отстойник, где происходит седиментация частиц и образуется асбестоцементные шлам влажностью 85-90%, который вывозится в отвал. Атмосферные осадки вымывают из отходов щелочи, которые поступая в грунтовые воды, загрязняют реки и водоемы; выветривания отходов загрязняет атмосферу. Проблема защиты окружающей среды, утилизация отходов, создания безотходной технологии является актуальным вопросом.

Существуют ряд способов переработки шламовых отходов асбестоцементного производства, связанных с предварительным обезвоживанием шлама до влажности 40-60%, последующей сушкой и размолотом, что требуют значительных энергетических затрат, сложного оборудования, дополнительных капиталовложений, поэтому они не нашли практического применения. Анализ способов переработки отходов показал, что наиболее экономичным является использование шлама в состоянии естественной влажности.

Шламовые отходы состоят из твердых частиц асбеста, цемента и воды. Это в основном гидратированные и карбонизированные частицы цемента и тонко распушенные волокна асбеста. Содержание асбестовых волокон в сухом остатке составляет 10-20% и зависит от качества исходного сырья.

Плотность отходов колеблется в пределах $1010-1150 \text{ кг/м}^3$. Они имеют следующий химический состав (в %): SiO_2 21,9-21,3; Al_2O_3 3,69-3,27; Fe_2O_3 6,81-7,03; CaO 41,21-45,7; MgO 7,74-7,3; SO 1,58-1,51; K_2O 0,21-0,47; нерастворимы остаток 10,02-7,03 п.п.п. при 400°C , 700°C и 100°C соответственно 8,55-4,8; 16,9-11,7 и 17,84-12,7; H_2O 3.1-3.55.

Мы исследовали два вида асбестоцементных отходов Ахангаранского завода асбестоцементных изделий – асбестит и обрезки. Асбестит – отходы производства асбестоцементных листов и труб, образующиеся при сбросе оборотных рекуперационных вод. Эти отходы в виде жидкого шлама сливаются на поля фильтрации, где они обезвоживаются и хранятся.

Согласно дифференциально-термическому анализу и рентгеноструктурному анализу, асбестит состоит из гидратированных зерен цемента с примесью мелких волокон асбеста, покрытых продуктами гидратации клинкерных минералов и карбонатов, а также органических примесей.

Более крупнотоннажными отходами являются обрезки. Это бой шифера и труб, отходы процессов обрезки и обточки труб. В данном виде отходов содержится гидроксид кальция, гидратированные клинкерные минералы и асбест, причем карбонатов меньше, чем в асбестита. Гидратированные клинкерные минералы представлены в основном гидросиликатами: C_2S (A) (2,28 и 1,92 Å⁰), C_2SH (B) (0,027 и 1,447 Å⁰), CHS (B) (9,2 и 1,82 Å⁰).

Мы также применяли асбестит, подвергнутый термообработке без предварительного помола. Методика приготовления образцов та же, что и у обрезков.



$CaCO_3$ d/n=3,07; 2,30; 1,92; 1,88Å

B- C_2S d/n=2,78; 2,76; 2,18; 1,60 Å/

Хризотил-асбест d/n=3,67; 2,517; 1,525Å.

Тоберморит d/n=3,07; 2,97; 2,80; 1,87Å.

Рис. 6. Рентгенограмма асбестита

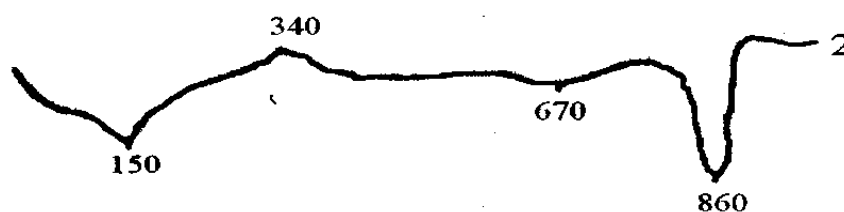


Рис. 7. ДТА асбестита

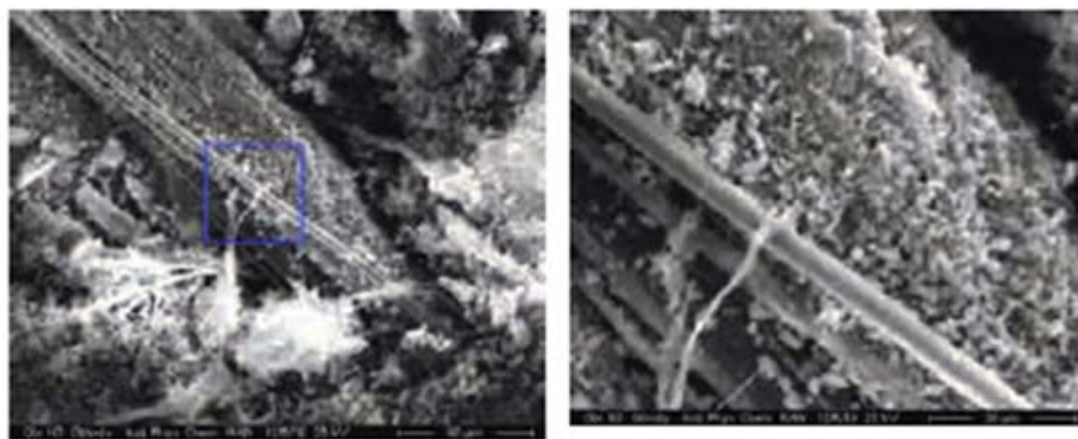


Рис.8.

Микрофотографии влажных отходов асбестоцементного производства

Влажные отходы являются осадком сточных вод, представляют вязкопластическую массу, состоящую в основном из волокон асбеста хризотила и продуктов гидратации цементного клинкера. Перед попаданием в отстойник волокна хризотила и зерна цемента находятся в водном растворе с повышенным В/Ц. Через 12-14 часов хранения в отстойниках количество прогидратированного цемента составляет до 90 %. Количество хризотила отходах можно судить по содержанию MgO в чистом хризотиле и в отходах т.к. известно ,что между волокнами хризотила и цементом химического взаимодействия не происходит . В исходном волокне количество MgO составляет 47%, а в отходах 5%по массе, а в цементе содержание окиси

магния – 1%. Соответственно в отходах количество MgO составляет до 8%.. [48].

Из литературных [49] **взять из статьи на столе брошюра**данных установлено, что в асбестоцементных отходах, обожженных при 600-700⁰С, содержатся вещества, способные к гидравлическому твердению. Наибольшее повышение активности отходов обеспечивает обжиг при температуре не менее 700⁰С, и помол.

Термограмма и рентгенограмма твёрдых отходов приведены на рис.

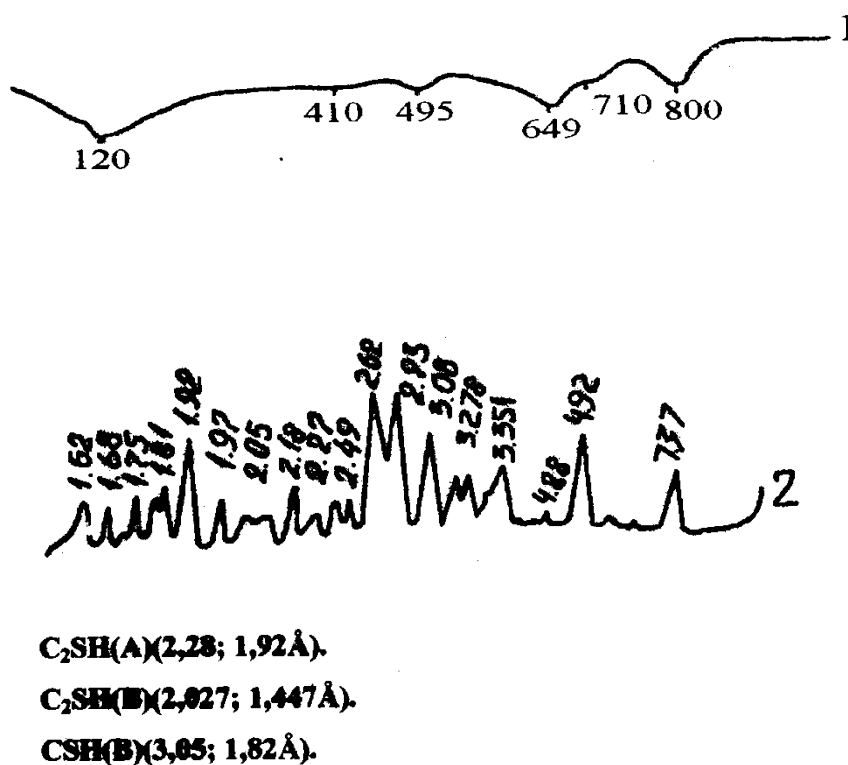


Рис. 9. Дифференциально-термическая кривая и рентгенограмма твёрдых отходов.

Асбестоцементные отходы в своем составе имеют компоненты, пригодные для получения на их основе строительных материалов различного назначения. Химический состав асбестоцементных отходов (влажных и сухих) приведен в таблице

Таблица 7

Химический состав асбестоцементных отходов

Содержание компонента, % по массе	Химический состав асбестосодержащих отходов, масс. %			
	ОАО «Ахангараншифер»	ОАО «Бекабадшифер»		
	среднегодовые значения	среднегодовые значения	отходы, использованные для исследований	
			влажные отходы	сухие отходы
SiO ₂	15,5–18,0	21,23–20,74	20,88	20,34
Al ₂ O ₃	3,0–3,5	5,72–6,30	5,98	5,21
Fe ₂ O ₃	2,6–3,5	4,88–4,8	4,84	5,13
CaO	44,0–48,0	53,04–53,93	53,56	52,91
MgO	2,8–4,0	1,12–0,1	0,44	0,63
SO ₃	4,0–5,0	1,4–1,8	1,52	1,42
Ппп	23,0–24,0	10,83–11,92	11,12	12,46
Na ₂ O	0,4–0,5		0,55	0,35
K ₂ O	2,8–4,0		1,17	0,84
ΣR ₂ O	2,0–3,0		1,72	1,19
Cr ⁺⁶	0,007–0,008		0,0006	0,0008
влажность асбестита		70–80	73,5	

По данным асбестоцементной промышленности, количество сухих отходов составляет 2,6-4% массы выпускаемых изделий. Объем влажных отходов, являющихся осадком сточных вод, в пересчете на сухое вещество достигает 1,5-2% массы сырья.

Наиболее целесообразно возвращать отходы в основное производство. Влажные асбестоцементные отходы с большим содержанием воды необходимо вернуть в технологический процесс как можно скорее после завершения фильтрации, чтобы эффективнее использовать не гидратированную часть цемента.

Разработаны технологии получения различных строительных материалов и изделий на основе асбестоцементных отходов. В зависимости

от вида асбестоцементных отходов, применяемого вяжущего и технологии изготовления можно получить материалы и изделия с различными свойствами. Свойства материалов в значительной степени зависят от подготовки асбестоцементных отходов к введению в технологический процесс. Наибольшее повышение активности отходов обеспечивает обжиг при температуре не менее 700°C, и помол.

Таблица 8

Ситовой анализ товарного асбеста 5-6 сортов

Сортамент асбеста	Остатки на ситах, %		Проход через сито 3, %	Содержание пыли и гали, %
	2	3		
А-5	3	7	31	4
А-6	-	53	35	7

Таблица 9

Фракционный состав товарного асбеста 5-6 сортов

Сорта асбеста	Остатки на ситах, %				Всего волокна, %	Промыв, %
	1 4,8 мм	2 1,16 мм	3 0,7 мм	4 0,071 мм		
А-5	6-7	10-12	12-14	10	40-45	60-65
А-6	4-6	6-8	12-13	10-12	35-40	55-60

б) исследование портландцемента для асбестоцементных изделий

В работе вторым компонентом использовали портландцемент для производства асбестоцементных изделий. По сертификату, к нему предъявляются требования по химическому и минералогическому составу, тонкости помола, со сроком схватывания и прочности [50].

Таблица 10

Требования к прочности портландцемента

Возраст образца	Предел прочности, МПа	
	при изгибе	при сжатии
3 суток	3,2	20,0
7 суток	4,2	27,0
28 суток	6,1	38,0

Таблица 11

Требования к химико-минералогическому составу портландцемента

№№	Наименование показателя	Норма, %
1	Массовая доля трехкальциевого алюмината ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	
2	Не менее	3
2	Не более	9
3	Массовая доля свободного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св}}$), не более	1
4	массовая доля MgO , не более	5
5	массовая доля ангидрита серной кислоты SO_3	1,5
6	не менее	3,5
6	не более	
7	массовая доля закиси железа FeO , не более	0,35
8	массовая доля суммы щелочных оксидов Na_2O в пересчете на Na_2O (водорастворим), не более	0,5

Тонкость помола характеризуется удельной поверхности и должна быть не менее 230 и не более 290 м²/кг.

Допускается устанавливать по согласованию с потребителем иные нормативы по тонкости помола портландцемента при условии, что разность между максимальными и минимальными значениями удельной поверхности не будет превышать 60 м²/кг. Допускается по согласованию с потребителем вместо удельной поверхности определять дисперсность цемента по остатку

на сите с сеткой № 008 по ГОСТ 6613-91 [51]. При просеивании цемента через сито с сеткой № 09 по ГОСТ 6613-91 должно проходить не менее 99,5% от массы просеиваемой пробы, остаток на сите с сеткой №09 должен полностью проходить через сито с сеткой №5 по ГОСТ 3826-91. [52]. Начало схватывания портландцемента должно наступать не ранее 1 часа 30 минут, а конец не позднее 5 часов от начала затворения.

В качестве исходных материалов в наших исследованиях использовали портландцемент для асбестоцементных изделий АО «Ахангаранцемент».

Химический состав его проведен в таблице

Таблица 12

Химический состав портландцемента АО «Ахангаранцемент», масс. %

цемент	Химический состав, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	п.п.п.	CaO _{св}	Σ
	28,26	6,43	3,60	53,48	3,42	2,2	1,68	-	99,07

Таблица 13

Сводная таблица химического состава исходных материалов, масс. %

№№ п/п	Наименование исходных материалов	Химический состав, масс. %									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	CaO _{св}	п.п.п.	Σ
1.	Портландцемент (АО «Ахангараншифер»)	28,26	6,43	3,60	53,48	3,42	2,2	1,68	-	-	99,07
2.	Асбест Джетыгаринского месторождения	43,00	0,6	1,1	0,2	41,13	-	-	12,87	-	98,9
3.	Твёрдые отходы асбестоцементных листов (АО «Ахангараншифер») (обрезки)	17,84	2,72	4,0	47,16	2,2	1,84	-	2,76	20,24	98,76

4.	Сырьевые обрезки асбестоцементных листов (АО “Ахангараншифер”) (асбестит)	18,76	3,94	3,46	50,32	1,45	2,06	-	4,36	20.24	104,59

Таблица14

Фракционный состав портландцемента

Удельная поверхность, см ² /г	Содержание в % фракций с размером мкм		
	‹ 15	‹ 30	15-30
3400	34	56	22

ГЛАВА III. ПУТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ОТХОДОВ АСБЕСТОЦЕМЕНТНОГО ПРОИЗВОДСТВА.

3.1. Исследование влияния отходов производства асбестоцементных изделий на прочность асбестоцементного листа.

Одним из основных выводов, сделанных из анализа информационных данных следует, что среди всех известных в настоящее время видов волокон, применяемых в мировой практике для производства цементно-волоконистых строительных изделий, нет равного природному асбесту по комплексу ценнейших свойств, которыми он обладает.

При производстве волокнисто-цементных строительных материалов стоит вопрос утилизации твёрдых асбестоцементных отходов, позволяющих извлекать и возвращать в производство до 50% асбестового волокна, а оставшийся материал использовать в качестве добавки при помоле клинкера. В дальнейшем нашей задачей и является исследование асбестоцементных отходов, возврат их в производство.

Твёрдые частицы асбеста и цемента накапливаются в отработанной производственной воде и отводятся в промышленный отстойник, где происходит седиментация их и образуется асбестоцементный шлам влажностью 85-90%, который вывозится в отвал.

Атмосферные осадки вымывают из отходов щёлочи, которые, поступая в грунтовые воды, загрязняют реки и водоёмы. Проблема защиты окружающей среды, утилизация отходов и создание безотходной технологии является актуальным вопросом.

При производстве асбестоцементных изделий мокрым способом производства образуются шламовые отходы, состоящие из водной суспензии асбеста и цемента.

Существует ряд способов переработки шламовых отходов асбестоцементного производства, наиболее экономичным является использование шлама в состоянии естественной влажности, а твёрдых отходов использовать для экономии расхода портландцемента.

Целью нашей работы явилось исследование возможности переработки сырых и твёрдых отходов в состоянии естественной влажности путём введения этих отходов в основную формовочную массу.

Основным сырьем для исследования использовали хризотил-асбест Джетыгаринского месторождения и портландцемент АО «Ахангаранцемент».

В производстве асбестоцементных изделий важно иметь возможность оценивать технологические свойства асбестов и правильно назначить составы асбестоцементных смесей. Необходимо максимально использовать все марки асбеста, чтобы при минимальном расходе высоких сортов асбеста получить продукцию стандартного качества.

Асбест является водным силикатом магния, имеющим теоретический состав ($H_4Mg_3Si_2O_9$); MgO – 43,46%; SiO_2 – 43,5%. Сравнение с указанными таблицами показывает, что состав практически отличается содержанием железа и других элементов.

Вторым компонентом использовали специальный портландцемент для асбестоцементных изделий, химический состав которого приведён в таблице 11.

Таблица 15

**Требования к портландцементу для производства
асбестоцементных изделий**

Свойства	ТУ 656РК 51933 АО-02-2001 введён с 10.02.2001г (новый)
Массовая доля трёхкальцевого алюмината $3CaO \cdot Al_2O_3$, % Не менее Не более	 3,0 9,0
Трёхкальцевый силикат ($3CaO \cdot SiO_2$) Не менее, %	55
Массовая доля оксида магния (MgO), % не более	5,0
Массовая доля оксида серы (VI) SO_3 , % не менее не более	 1,5 3,5

Массовая доля закиси железа (FeO), % не более	0,35
Массовая доля суммы щелочных оксидов (R ₂ O) в пересчёте на Na ₂ O (водорастворимые) не более, %	0,5
Тонкость помола цемента, характеризующаяся удельной поверхностью, не менее, м ² /кг не более, м ² /кг	240 300
Сроки схватывания, начало не ранее, ч-мин Конец, не позднее, ч-мин	1 час 30 мин 6 час

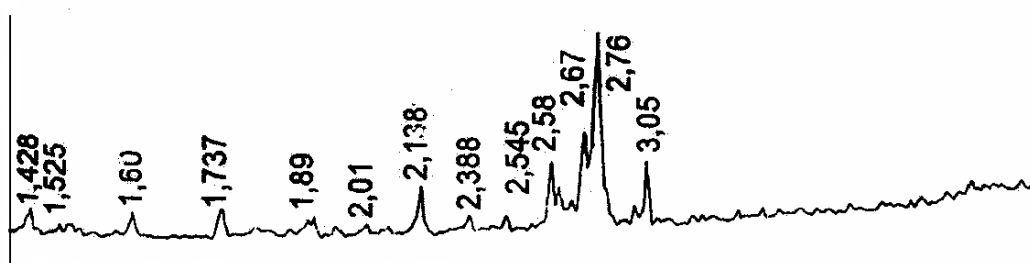


Рис. 10. Рентгенограмма портландцемента.

На рис. 10 приведена рентгенограмма портландцемента, на которой обнаружены клинкерные минералы:

C_3S d/n = 3,05; 2,99; 2,78; 2,62; 2,19; 1,92; 1,768 Å⁰

C_2S d/n = 2,77; 2,75; 2,60; 2,45; 2,27; 2,07; 1,97; 1,62 Å⁰

C_3A d/n = 2,70; 2,19; 1,89 Å⁰

C_4AF d/n = 2,77; 2,63; 2,015; 1,926; 1,525 Å⁰.

Интенсивность пиков, характерных для C_3S высокая, что свидетельствует об алитовом составе клинкера.

Цемент, поставляемый Ахангаранским цементным заводом, характеризуется следующим средним минералогическим составом:

Трёхкальциевый силикат – 58-59%;

трёхкальциевый алюминат – 8,8-9,0%;

массовая доля свободной окиси кальция ($CaO_{св}$) – 0,16-0,46%;

массовая доля оксида серы SO_3 – 1,92-2,09%

удельная поверхность – 270-290 $\text{м}^2/\text{кг}$

начало схватывания портландцемента – 2²⁵ час – 2⁵⁵ час

конец схватывания – 3²⁰ час – 4²⁰ час.

Для приготовления асбестовой суспензии мы использовали следующую смесь асбестов Джетыгаринского месторождения А5-65 – 20%; А5-50-45%; А6-40-35%.

Обминание асбеста производили в лабораторных бегунах в течение 10-60 мин с интервалом в 10 мин. Влажность регулировали в пределах 26-38%. На степень распушки определяли методом цилиндра. На рис.2 показан график влияния продолжительности обработки распушки. Как видно из рисунка, увеличение продолжительности обработки смеси асбестов с 10 до 60 мин приводит к интенсивному повышению степени распушки от 12-15% до 23-33%.

Как влияет количество воды на распушку видно по изменению влажности от 25% до 31%, степень распушки увеличивается на 5-7%. Вода оказывает расклинивающее действие на волокна и расщепление на тончайшие волокна. Оптимальной влажностью следует считать 32-33%, оптимальная продолжительность обминания 14-16 минут.

Вторую стадию распушки проводили в лабораторной пропеллерной мешалке. Концентрация асбестовой суспензии 4%. Продолжительность распушки 7-20 минут. Степень распушки по методике определяли по объёму осадка 0,5%-й водно-асбестовой суспензии после 30 мин отстаивания в мерном цилиндре ёмкостью 1 л составляет 92%.

Таблица16

**Результаты испытаний смеси асбеста Джетыгаринского
месторождения**

Обработка асбеста	Состав смеси асбеста, %	Время продолжительности обработки асбеста,	Степень распушки асбеста, %
-------------------	----------------------------	--	--------------------------------

		мин	
В бегунах	А-5-50 – 48	10	21-28
	А-6-65 – 14	14	30-31
	А-6-40 – 38	18	33-34
		22	34-35
		28	35
В пропеллерной мешалке	А-5-50 – 48	5	76
	А-6-65 – 14	8	84
	А-6-40 – 38	10	90
		12	92
		15	94

Таким образом, оптимальное время обработки смеси асбестов на бегунах составляет 14-16 мин, степень распушки достигает 31-33%. Оптимальная продолжительность распушки асбеста в пропеллерной мешалке 10-12 мин, степень распушки 90-92%.

При выборе наиболее эффективного способа обработки асбестоцементных отходов, с целью получения вяжущего, обладающего высокими прочностными характеристиками был произведен анализ влияния способа обработки материала на его качество. Лабораторные исследования показали (табл. 17), что образцы, изготовленные из вяжущего путем измельчения асбестоцементных отходов в шаровой мельнице имеют прочность=6,84 МПа. Невысокая прочность образцов объясняется наличием большого количества гидратированного цемента в вяжущем. Повышение прочностных характеристик материала можно производить по направлениям: термообработка, введение добавок, механическая активация, комплексная обработка.

Для проведения экспериментов природные сырьевые материалы и отходы высушивались в сушильном шкафу при $t = 105-110^{\circ}\text{C}$, до постоянного

веса массы тщательно измельчались в шаровой мельнице до остатка на сите № 008 10-15%. Составили следующие смеси:

- 1) 15% асбеста + 75% цемента + 10% влажных отходов
- 2) 15% асбеста + 70% цемента + 15% влажных отходов
- 3) 15% асбеста + 65% цемента + 20% влажных отходов
- 4) 15% асбеста + 75% цемента + 10% твёрдых отходов
- 5) 15% асбеста + 70% цемента + 15% твёрдых отходов
- 6) 15% асбеста + 65% цемента + 20% твёрдых отходов

Из этих смесей формовали образцы – кубика размером 1,41x1,41x1,4 мм оставляли твердеть одни сутки на воздухе. Затем расформовывали и хранили в воде. Объём воды 100 мл на один образец. Испытывали через 3, 7, 14, 28 суток.

Таблица 17

Влияние асбестоцементных отходов на свойства портландцемента

Состав смеси	Содержание Cr ⁶⁺ , ppm	Средняя плотность, кг/м ³	Предел прочности при сжатии образцов, МПа, в возрасте, суток			
			3	7	14	28
составы на основе влажных асбестоцементных отходов						
состав 1	4,07	2010	1,01	1,77	2,73	3,31
состав 2	0,11	1970	1,48	2,41	2,63	3,98
состав 3	0,12	2000	1,35	2,27	2,52	4,27
составы на основе сухих асбестоцементных отходов						
состав 4	7,64	1930	2,44	3,21	5,25	6,84
состав 5	н.о.	1960	2,78	3,15	5,09	6,07
состав 6	0,031	1930	2,12	2,38	3,17	4,27

Данные таблицы свидетельствуют о малой прочности полученных образцов, особенно у составов на основе влажных отходов. Прочность к 28 суткам колеблется в пределах 3-4 Мпа. Образцы на основе сухих отходов имеют более высокую прочность 6-,84 Мпа. Однако на основе этих составов

нельзя получить высококачественные прочные строительные материалы. Увеличение прочности носит незначительный характер, потому такой способ повышения гидравлической активности вяжущего можно считать малоэффективным. Дальнейшие экспериментальные исследования производились в направлении увеличения прочностных показателей обожженных отходов путем введения добавки цемента и других отходов промышленности.

В следующих наших экспериментах мы использовали обжиг составов при различных температурах.

Из литературных [49] данных установлено, что в асбестоцементных отходах, обожженных при 600-700⁰С, содержатся вещества, способные к гидравлическому твердению. Наибольшее повышение активности отходов обеспечивает обжиг при температуре не менее 700⁰С, и помол.

В связи с этим, твёрдые отходы мы обжигали при температурах 200, 400, 600⁰С с выдержкой 1 час при конечной температуре. Обожженные отходы измельчали в фарфоровой ступке до прохождения через сито № 008.

Таблица 18

Предел прочности асбестоцементных образцов, обожженных при различных температурах

№ п.п	Смески, %			t-ра обжига, °C отхода	Предел прочности при сжатии, МПа	
	асбест	цемент	отходы		7 суток	28 суток
1	15	75	10	200	12	20
2	15	70	15	-*-	15	26
3	15	65	20	-*-	11	14
4	-	100	-	-*-	19	27
1	15	75	10	400	18	23
2	15	70	15	-*-	23	35
3	15	65	20	-*-	16	22

4.	-	100	-	-*-	18	29
1	15	75	10	600	20	27
2	15	70	15	-*-	28	48
3	15	65	20	-*-	18	26
4.	-	100	-	-*-	17	28

Из таблицы 18 видно, что наилучшие результаты получены у смеси №2, предел прочности в 28-суточном возрасте изменяется от 26 МПа при 200⁰С до 48 МПа при 600⁰С. Таким образом, оптимальным составом является смесь № 2 (15% асбеста + 70% цемента + 15% твёрдых отходов) для твёрдых отходов, обожженных при 200, 400 и 600⁰С и для асбестита, также обожженного при тех же температурах.

Для асбестита механические прочности образцов были меньше контрольных образцов, поэтому в дальнейших экспериментах мы их не изучали. (рис.11)

Полученные данные по влиянию температуры обжига отходов на прочность асбестоцементных образцов приведены на рис. 15.Сроки испытаний 3, 7, 28 суток.

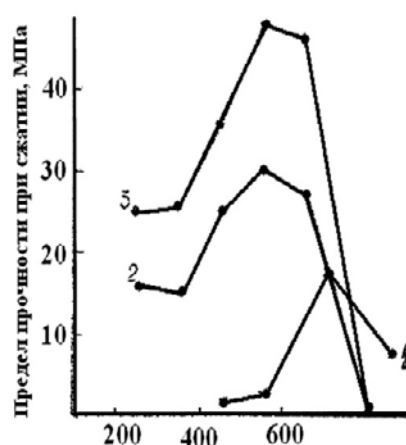


Рис.11. Результаты термообработки асбестоцементных отходов .

1 – асбестит, 7 сут твердения; 2 и 3 – обрезки; 2 – 7 и 3 – 28 сут твердения

Высокую прочность показали гидратированные образцы, обожжённые при 600°C . Прочность образцов при сжатии в 28 суточном возрасте составляет 48 МПа. При дальнейшем насыщении прочность падает и самые низкие результаты у состава с асбеститом – 17 МПа при температуре 600°C .

Результаты термообработки показали, что обжиг асбестоцементных отходов при температуре 600°C приводит к повышению прочности образцов 28 МПа (рис. 11). Однако дальнейшее повышение температуры обжига приводит к снижению прочности. Это объясняется тем, что термообработка асбестоцементных отходов при более высоких температурах приводит к снижению прочности волокон асбеста, которая не восстанавливается при гидратации вяжущего.

Таким образом, установлено, что введение в асбестоцементную шихту обожжённых при 600°C твёрдых отходов, при вторичной гидратации портландцемента продуктами гидратации асбестоцементного камня, являются гидросиликаты различной основности и гидросульфосиликаты кальция.

Формирование в порах кристаллического гидроксида кальция, обуславливает устойчивость цементного камня, что согласуется с данными графика, наибольшее значение $R_{сж}$, равное 48 МПа соответствует температуре 550°C , подтверждающего высокую механическую прочность асбестоцементных образцов.

3.2. Исследование фазового состава асбестоцементных образцов с применением отходов производства

Для определения состава и количества соединений, образующихся в асбестоцементном камне, мы использовали рентгенофазовый качественный анализ, который производится путём сравнения межплоскостных расстояний и их интенсивности, полученных при расшифровке рентгенограмм с табличными данными. Рентгенофазовый анализ проводился на ДРОН-2 при следующих факторах: температура окружающей среды $10-35^{\circ}\text{C}$;

относительная влажность до 80% при 25⁰С, атмосферное давление 630-800 мм.рт.ст. Диапазон углов перемещения детектора – углов дифракции, от 0 до +166⁰ против часовой стрелки. Угловая отметка на ленте самопишущего потенциометра осуществляется через 1,0⁰. Рентгеновская трубка 1,5 БСВ 23 Си. Погрешность при соблюдении всех факторов 0,5%.

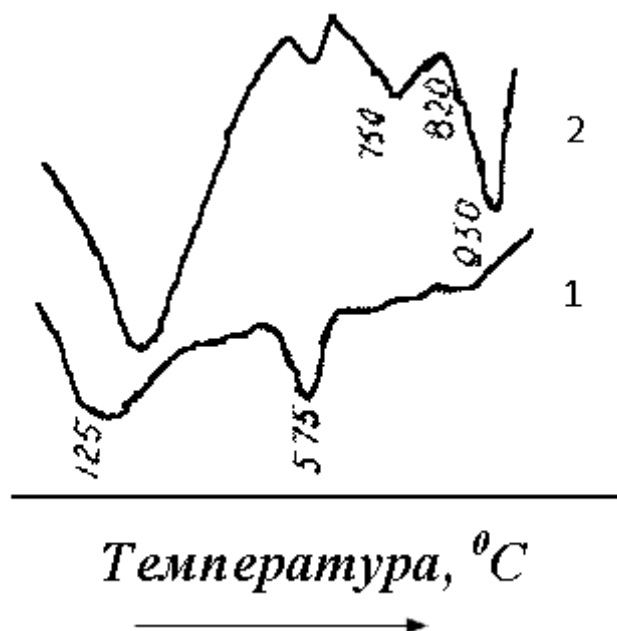


Рис 12 . Термограмма цементного камня, обожженного при 600⁰С (1) и его продуктов его вторичной гидратации через 28 суток водного хранения (2).

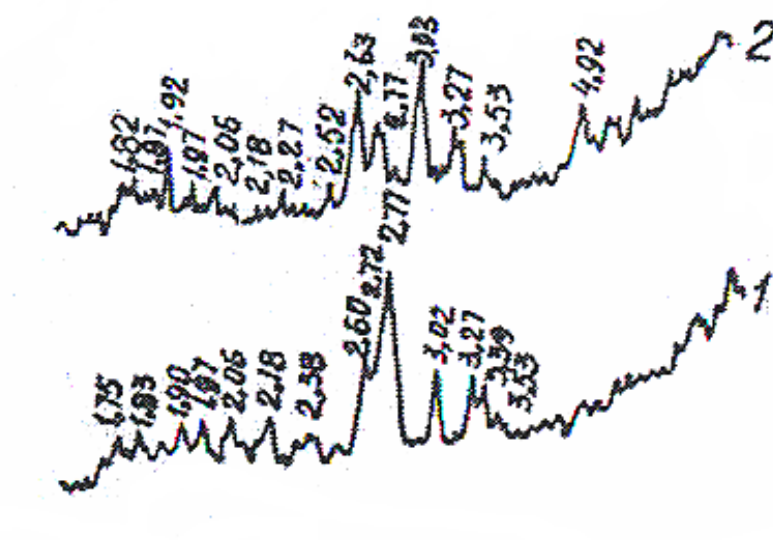


Рис 13. Рентгенограмма цементного камня, обожженного при 600⁰ С (1) и его продуктов его вторичной гидратации через 28 суток водного хранения (2).

На рентгенограммах обожженного цементного камня оптимального варианта (рис.13) отличается присутствием значительного количества β – C_2S с $d=0,277; 0,260; 0,218; 0,197$ нм; а также γ – C_3S с $d=0,302; 0,272; 0,190; 0,192$ нм. Наблюдаются линии, характерные для β – CS – волластонит с $d=0,218; 0,183; 0,175$. Таким образом, при затворении водой измельчённого с обожжённым отходом цементного камня происходит гидратация составляющих его минералов, в основном β – C_2S .

На рентгенограмме цементного камня вторичной гидратации через 28 суток водного хранения (рис.13 кривая 2) появляются линии, характерные для гидросиликата кальция: $CSH(B) - CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (B) с $d = 0,303; 0,182$ нм; C_3AH_6 с $d=0,353; 0,327; 0,206$ нм и линии, характеризующие наличие в портландцементе $Ca(OH)_2$ с $d=0,492; 0,263; 0,198$ нм. Количество β - C_2S значительно ниже. Наличие $Ca(OH)_2$ свидетельствует о гидролизе и гидратации трёхкальцевого силиката и в дальнейшем связывание их в гидросиликаты различной основности.

На рис.14 показаны микрофотографии хризотил цемента годичного возраста, в которых хризотил цементные отходы выполняют роль активного заполнителя, но при этом не подвергаются существенным изменениям. Производственный процесс не должен содержать высокотехнологичных операций. Предварительный помол обеспечит образование новых поверхностей на зернах цемента, способных к дальнейшей гидратации, при этом будет увеличиваться удельная поверхность волокон. Адсорбция $Ca(OH)_2$ хризотилом заметно возрастает после его распушки. За счет этого в новом изделии хризотилловые частицы очевидно будут являться центрами кристаллизации гидратных новообразований. Данное изделие будет относиться к композиционным материалам с хаотичным армированием. Степень увеличения сопротивления растягивающим усилиям будет зависеть от количества волокон, степени помола отходов и способа формования конечного изделия

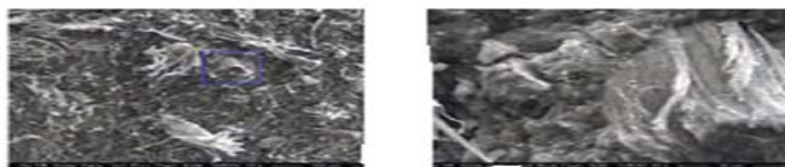


Рис.14. Микрофотографии хризотил цемента годичного возраста

. На микрофотографиях виден характер разрушения, которое происходит по волокнам или по цементному камню, наиболее прочной является контактная зона волокно-цемент, что объясняется активной адсорбцией $\text{Ca}(\text{OH})_2$, причем поглощение на начальных стадиях носит хемосорбционный характер, усадкой цемента при твердении, а также уплотнением структуры за счет карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следовательно волокно может покинуть пределы изделия только в случае механического повреждения образца. [48]

Повышение прочности асбоцементных образцов при введении отходов асбоцементного производства обусловлено контактной зоной волокно-цемент, при которой происходит активная адсорбция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, причем поглощение на начальных стадиях носит хемосорбционный характер, усадкой цемента при твердении, а также уплотнением структуры за счет карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следовательно волокно может покинуть пределы изделия только в случае механического повреждения образца.

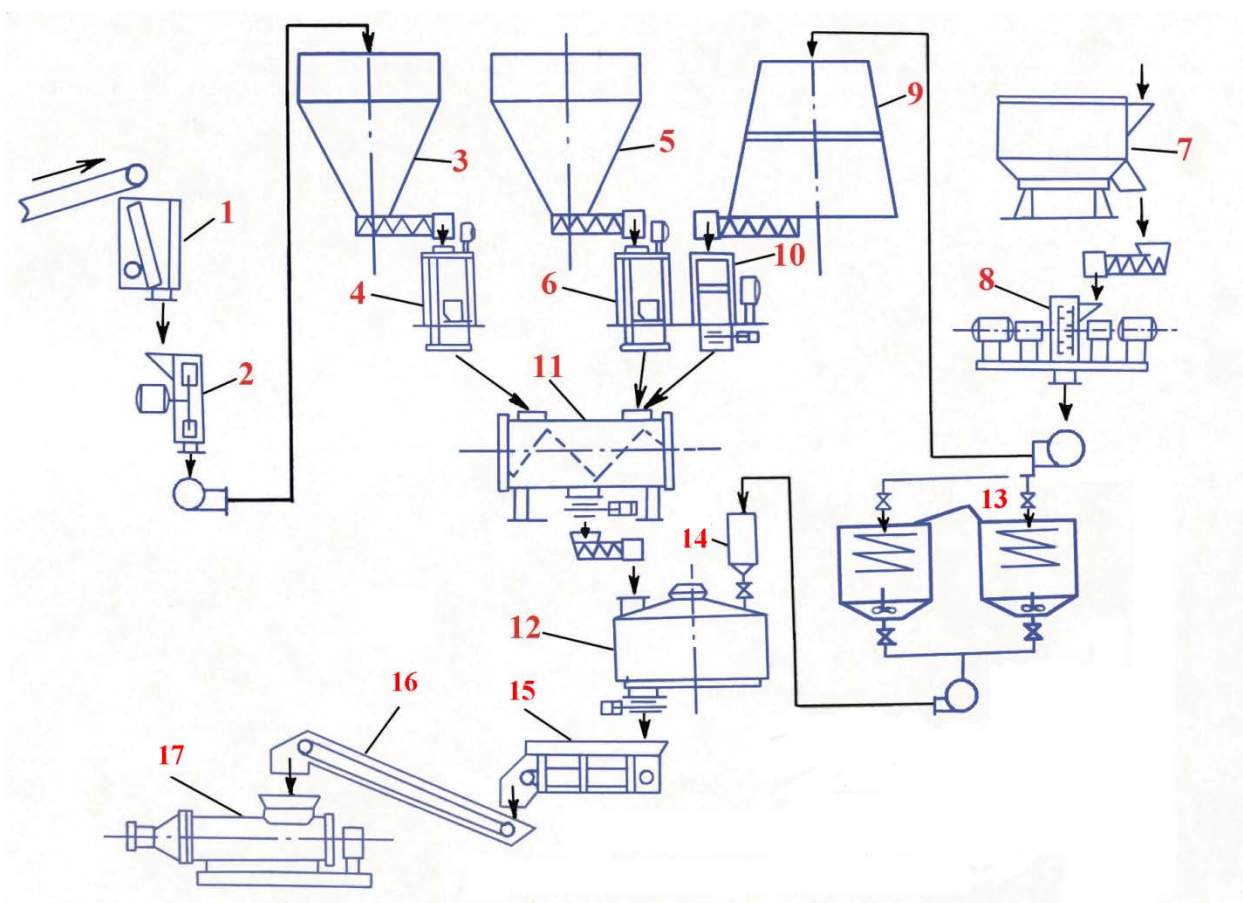
3.3. Технологическая схема использования отходов асбоцементного производства.

На основе экспериментальных данных нами были внесены корректировки в технологическую схему производства асбоцементных листов с использованием до 15% молотых асбоцементных отходов. В соответствии с регламентом, схема приготовления сырьевой смеси предусматривает двухстадийное измельчение твёрдых отходов с естественной влажностью не более 12%, в щековой (1) и молотковой (2) дробилках. Молотые отходы пневмотранспортом подаются в накопительный бункер (3), из которого через винтовой разгрузочный конвейер поступают в весовой дозатор (4) и загружаются в турбосмеситель – ковшовую мешалку (11). Сюда же из бункера (5) через дозатор (6) порция цемента, а из бункера (9) через дозатор (10) – асбест, предварительно распущенный в бегунках (7) и гидропушителе (8).

Приготовленная трёхкомпонентная сухая смесь поступает в ковшовую мешалку-смеситель (12) и затворяется водой из чистого рекуператора. Готовая асбестоцементная суспензия с концентрацией 26% поступает далее в листоформовочную машину.

Таким образом, применение разработанной рецептуры с использованием молотых отходов позволяет реализовать безотходную технологию асбестоцементных листов, а также сэкономит расход цемента.

Рис. 9. Технологическая схема производства асбестоцементных



сырьевых смесей с добавками молотых отходов.

1 – щёковая дробилка; 2 – молотковая дробилка; 3,5,9 – бункера; 4,6,10 – дозаторы; 7 – бегун; 8 – гидропушитель; 11 – смеситель; 12 – турбосмеситель; 13 – рекуператоры; 14 – распределитель; 15 – формовочная машина; 16 – транспортёр; 17 – камера твердения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Составлена смесь асбестов Джетыгаринского месторождения, установлена продолжительность обминания асбестов в бегунах 14-16 минут. Оптимальная влажность обминаемого асбеста составляет 32-33%.
2. Исследование фазового состава цементного камня с твёрдыми отходами, обожженными при 600°C показало, что при вторичной гидратации портландцемента продуктами гидратации являются гидросульфосиликаты, гидроалюминаты и гидросиликаты различной основности.
3. Повышение прочности асбоцементных образцов при введении отходов асбоцементного производства обусловлено контактной зоной волокно-цемент, при которой происходит активная адсорбция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, причем поглощение на начальных стадиях носит хемосорбционный характер, усадкой цемента при твердении, а также уплотнением структуры за счет карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следовательно волокно может покинуть пределы изделия только в случае механического повреждения образца.
4. Результаты механических испытаний установлена возможность использование обожженных отходов асбестоцементного производства для получения местных строительных материалов.
5. Составлена технологическая схема производства асбестоцементных сырьевых смесей с добавками молотых отходов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Каримов И.А. Узбекистан на пороге достижения независимости, Т., Узбекистан, 2011.
2. Филиппович Н.И. Новые технологии в асбестоцементной промышленности. Региональные межд.сем. «Современное состояние и перспективы развития асбестоцементной промышленности стран СНГ Центрально-Азиатского региона в условиях контролируемого безопасного использования асбестосодержащих изделий и материалов». Сб.докл. и выступлений, Ташкент, 2004, с.83-85.
3. Таджибаев Ш.С., Пулатов З.П. Производство асбестоцементных листов по мало- и безотходной технологии. Региональные межд.сем. «Современное состояние и перспективы развития асбестоцементной промышленности стран СНГ Центрально-Азиатского региона в условиях контролируемого безопасного использования асбестосодержащих изделий и материалов». Сб.докл. и выступлений, Ташкент, 2004, с.92-93.
4. Губская А., Васильева Л. Утилизация асбестоцементных отходов в производстве строительных материалов. Архитектура и строительство №5 (216) 2010 г. С.23-26.
4. Лугинина, И.Г., Везенцев, А.И., Нейман, С.М., Турский, В.В., Наумова, Л.Н., Нестерова, Л.Л. Изменение свойств хризотил асбеста в асбестоцементных изделиях под действием цементного камня и погодных факторов // Строительные материалы. – 2001. – № 9. – С. 16–18.
5. Манакова, Н.С., Кашанский, С.В., Плотко, Э.Г., Селянкина, К.П., Макаренко, Н.П. Использование асбестоцемента: эколого-гигиенические аспекты // Строительные материалы. – 2001. – № 9. – С. 19–20.
6. Иванова, И.В. Фазовый состав и гидравлическая активность продуктов термического разложения твердых отходов асбестоцементного производства // Строительные материалы. – 1993. – № 4. – С. 22–23.
7. Соломатов, В.И., Коренькова, С.Ф., Чумаченко, Н.Г. Новый подход к проблеме утилизации отходов в стройиндустрии // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2000. – № 1. – С. 28–29.
8. Орендлихер, Л.П., Соболева, Г.Н. Безобжиговый композиционный пористый наполнитель из влажных асбестоцементных отходов и легкие

- бетоны на его основе // Строительные материалы. – 2000. – № 7. – С. 18–20.
9. Руди, Ф.А., Бродский, В.П., Горобчан, С.И. Теплоизоляционные плиты на основе отходов асбестоцементного производства // Строительные материалы. – 1973. – № 7–12. – С. 33–34.
10. Багаутдинов, А.А., Нейман, С.М. Утилизация асбестоцементных отходов в производстве строительных материалов // Строительные материалы. – 1993. – № 4. – С. 5–7.
11. Елфимов А.И. Развитие производства и рынков асбестоцементных листов в среднесрочной перспективе//Строительные материалы.-1999.- №9.-С.14-15.
12. Нацвалова, З.А., Черных, В.Ф. Строительные материалы на основе асбестоцементных отходов // Строительные материалы. – 1969. – № 1–6. – С. 22–24.
13. Соболева Г.Н Утилизация асбестоцементных отходов в производства строительных материалов БГИТА.Брянск
14. Утилизация асбестоцементных отходов в строительстве. Орешкин, К.И. Попов, А.И. Лиляк, А.Г. Межов ВПОМГСУ
15. Микульский В.Г., Сахаров Г.П. и др. Строительные материалы (Материаловедение. Технология конструкционных материалов). - М.: Издательство АСВ, 2007. - 520 с.
16. Багаутдинов А.А. Стеновые строительные изделия на основе отходов асбестоцементного производства. Дисс. канд. техн. наук.- М.: МГСУ - 1994.
17. Горчаков Г.И., Лифанов И.И., Багаутдинов А.А., Ахмедов С.С. Прогнозирование теплопроводности композиционных материалов различного строения //Строительные материалы. -1992. - № 4. - С. 27-29.
18. Заявка: 2006120873/03, 13.06.2006(24) Дата начала отсчета срока действия патента:13.06.2006 Опубликовано: 27.11.2007 Бюл. №33Автор(ы): Щепочкина Юлия Алексеевна (RU) сырьевая смесь
19. Заявка: 2005127093/03, 29.08.2005..Дата начала отсчета срока действия патента: 29.08.2005. Опубликовано: 27.04.2007 Бюл. № 12Автор(ы):Удачкин Игорь Борисович (RU), Удачкин Вчеслав Игоревич (RU),Смирнов Виктор Макарович (RU),Колесников Владимир Евгеньевич (RU).) поробетон
- 20.Е.А. Щеткова, Р.В. Севастьянов хризотил как оптимальный армирующий агент для фибробетонов Пермский национальный исследовательскийполитехнический университет, Пермь, Россия DOI: 10.15593/2224-9826/2015.2.12
21. Наумова Л.Н. Повышение качества асбестоцементных изделий на основе модифицированного хризотил-асбеста: дис. ... канд. техн. наук. – Белгород, 2006. – 160 с.

22. Саденко Д.С. Цементные бетоны с реакционно-активным диатомитом, армированные хризотилом: дис. ... канд. техн. наук. – Пенза, 2013. – 178 с.
23. Bhagia L.J., Vyas J.B., Shaikh M.I., Dodia S.L. Chrysolite asbestos exposure in the manufacturing of thermal insulating boards. Воздействие хризотил-асбеста при производстве теплоизоляционных плит. Environ. Monit. and Assess. 2010, 167, № 1-4, p. 559-564.
24. Изменение структуры и химического состава волокон хризотил-асбеста под воздействием технологических факторов производства известково-кремнеземистых теплоизоляционных изделий / Т.И. Григоренко, Н.А. Захарова, Н.Т. Картель, А.В. Бричка, Е.И. Оранская, Б.М. Горелов, С.Я. Бричка // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 3. – С. 349–357.
25. Asbestos (chrysotile, amosite, crocidolite, tremolite, actinolite, and anthophyllite). In: A Review of Human Carcinogens: Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts // IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. – 2012. – Vol. 100C. – URL: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-11.pdf>.
26. Health and Safety Executive. HSG 248 'Asbestos: The analysts' guide for sampling, analysis and clearance procedures'. – London: HSE Books, 2005
27. Meyer E. Untersuchungen zur Bedeutung der Verwitterung von Asbestzementflächen für die Asbestfaserkonzentration in der Umwelt // Staub Reinhaltung der Luft. – 1986. – Band 46, № 11. – S. 482–484
28. Изменение структуры и химического состава волокон хризотил-асбеста под воздействием технологических факторов производства известково-кремнеземистых теплоизоляционных изделий / Т.И. Григоренко, Н.А. Захарова, Н.Т. Картель, А.В. Бричка, Е.И. Оранская, Б.М. Горелов, С.Я. Бричка // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 3. – С. 349–357.
29. Иванова, И.В. Фазовый состав и гидравлическая активность продуктов термического разложения твердых отходов асбестоцементного производства // Строительные материалы. – 1993. – № 4. – С. 22–23.
30. Наумова Л.Н. Повышение качества асбестоцементных изделий на основе модифицированного хризотил-асбеста: дис. ... канд. техн. наук. – Белгород, 2006. – 160 с.

- 31.Газалеева Г.И. Физическая и технологическая сущность адсорбции тонкодисперсной фракции на асбестовом волокне. Изв. вузов. Горн.ж.2004, № 2, с.115-120.
32. Щеткова Е.А. Севастьянов Р.В. Процессы структуро- и фазообразования в системе «вяжущее вещество (цемент) – вода – заполнитель» и их влияние на свойства бетона // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2014. – № 4. – С. 48–58.
33. Везенцев А.И., Нейман С.М., Гудкова Е.А. Превращения и изменения свойств хризотил-асбеста под влиянием различных факторов // Строительные материалы. – 2006. – № 6. – С. 104–105.
34. Иванова, И.В. Фазовый состав и гидравлическая активность продуктов термического разложения твердых отходов асбестоцементного производства // Строительные материалы. – 1993. – № 4. – С. 22–23.
- 35 Заявка: 2006135770/03, 09.10.2006 Дата начала отсчета срока действия патента:09.10.2006 Опубликовано: 10.06.2008 Бюл. № 16 Автор(ы):Щепочкина Юли Алексеевна (RU) СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АГЛОПОРИТА
36. Заявка: 2006120873/03, 13.06.2006. Дата начала отсчета срока действия патента:13.06.2006. Опубликовано: 27.11.2007 Бюл. № 33.Автор(ы):Щепочкина Юли Алексеевна (RU) СЫРЬЕВАЯ СМЕСЬ
- 37.ООО «Комбинат Волна», Малоедов С.Д., Яланский Я.В. Способ производства асбестоцементной плиты под фасад: Пат. 2232151, Россия, МПК⁷ С 04 В 40/00. № 2002135886/03; Заявл. 31.12.2002; Опубл. 10.07.2004.
- 38Укр.держ. ун-т водного господства і природокристування, Дворин Л.Й. Шестаков В.Л. Спосіб виготовлення легкого будівельного каменю: Пат. 67100 Украина, МПК⁷ С 07 В 14/00. № 2003076451; Заявл. 10.07.2003; Опубл. 15.06.2004. Укр.
- 39.W.R. Grase & Co.-Conn., Kindt Lawrence Joseph. Non-ionic from composition for treating asbestos-containing materials and method of using same: ПФ.Т.6921553 США, МПК⁷ В 05 D 7/00. № 10/421510; Заявл. 23.04.2003; Опубл. 26.07.2005; НПК 427/244.
- 40.Иванов В.В., Чемякина Н.А., Солдатова Ю.В. Расширение областей применения коротковолокнистого хризотила. Строит.материалы. 2006, № 11, с. 57-59.

- 41.Чернов А.А. Отделочные материалы с использованием асбеста. Межвузов.научн. студенчес. конф. «Интеллектуальные потенциал Сибири», Сб.тезисов и докл., Новосибирск, 2003, с.63-64.
42. Кулигина Т. Н. Разработка строительных материалов на основе отходов асбестоцементного производства : диссертация... канд. техн. наук : 05.23.05 Иваново, 2007 154 с. РГБ ОД, 61:07-5/2801
- 43.Тимашов В.В., Блудов Б.Ф. Везенцев А.И., Смолина А.А. Химическая стойкость синтетических хризотилов и совершенствование химической технологии строительных материалов. Москва, МИСИ, 1981, с. 159-162.
44. Кузнецова Т.В., Ниязбекова Р.К., Бишимбаев К.У., Елеусизова А.М. Контроль качества асбеста и улучшение его технологических показателей. Межд.научно-практич. Конф. «Высокотемпературные материалы и технологии в 21 веке», М., РХТУ, 2008, с. 520-523
45. Kovalevskii E.V., Kashanskii S.V. Normativno-metodicheskoe obespechenie bezopasnogo kontroliruемого ispol'zovaniia hrizotil-asbesta v Rossii [Normative and methodological support of the safe, controlled use of chrysotile asbestos in Russia]. Meditsina truda i promyshlennaia ekologiia, 2011, no. 5, pp. 44-48.
- 46.W.R. Grase & Co.-Conn., Kindt Lawrence Joseph. Non-ionic from composition for treating asbestos-containing materials and method of using same: Пфт. 6921553 США, МПК⁷ В 05 D 7/00. № 10/421510; Заявл. 23.04.2003; Опубл. 26.07.2005; НПК 427/244.
- 47.Кузнецова Т.В., Ниязбекова Р.К., Бишимбаев К.У., Елеусизова А.М. Контроль качества асбеста и улучшение его технологических показателей. Межд.научно-практич. Конф. «Высокотемпературные материалы и технологии в 21 веке», М., РХТУ, 2008, с. 520-523
48. Gorchakov G.I., Lifanov I.I., 48.Bagautdinov A.A., Akhmedov S.S. Prediction thermal conduc- tion composite materials in different characteristics // Building materials. - 1992. - 4. – . 27-29. ВЕСТНИК 1/2011ММГСУГСУ
49. Чижов В.П., Сивков С.П., Иоффе Е.К. «Влияние термообработки на гидравлическую активность отходов обогащения асбеста». – труды МХТИ им. Д.И Менделеева.1980, № 116, с.149-151.
50. ГОСТ 310-85.
51. ГОСТ 6613-91
52. ГОСТ 3826-91.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. З.Ш.Юлчиева, З.А.Мухамедбаева, Зиямухамедова Н.Т. Экономическая эффективность использования отходов асбестоцементных заводов. Труды XXII- научно-технической конференции молодых ученых, магистров и студентов бакалавриата «Умидли кимёгарлар-2013» с. 126-128.
2. З.Ш.Юлчиева, З.А.Мухамедбаева. Использование влажных и твердых отходов производства асбестоцементных листов. «Перспективы развития композиционных и нанокomпозиционных материалов» Республиканская научно-техническая конференция. ГУП. «Фан а Тараккиет» Ташкент -2016,73-75
- 3.Наджимова Н.А, Юлчиева З.Ш, Мухамедбаева З.А. К вопросу использования отходов асбестоцементного производства. Труды XXI научно-техн.конф. молодых учёных, магистрантов и студентов бакалавриата, Т., ТХТИ, 2012.
4. 1.З.Ш.Юлчиева, З.А.Мухамедбаева. Пути исследования отходов хризотил цемента. Труды XXII-научно-технической конференции молодых ученых, магистров и студентов бакалавриата « Умидли кимёгар-2017» с.111-112