

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ ИНЖЕНЕРНО-СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНФРАСТРУКТУРЫ

На правах рукописи

МАДАМИНОВ ДАНИЯР УЛУГБЕКОВИЧ

Тема: «Улучшение свойств фосфогипсовых композиционных
строительных материалов с применением минеральных добавок»

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание степени магистра по специальности: М58А580501

«Технология строительных материалов, изделий и конструкций»

Работа рассмотрена и

допускается к защите.

Зав.кафедрой

«Технология строительных

материалов,

изделий и конструкций»

Научный руководитель

Доц. Туропов М.Т _____

доц. Н.А. Махмудова

« ____ » _____ 2013г.

ТАШКЕНТ-2013г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

АННОТАЦИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
I. Состояние вопроса.....	12
1.1. Утилизация отходов промышленности для производства строительных материалов и изделий.....	12
1.2. Фосфогипс -отход химического производства, пути использования фосфогипса для производства строительных материалов и изделий.....	27
1.3. Актуальность темы, цель и задачи научных исследований.....	44
Выводы по главе I.....	47
II. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	49
2.1. Характеристика использованных материалов.....	49
2.2. Методы исследований при проведении экспериментальных исследований.....	52
III. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОСФОГИПСОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С МОДИФИКАЦИЕЙ ИХ СОСТАВА С МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ.....	55
3.1. Сушка фосфогипса в различных режимах сушки.....	55
3.2. Помол фосфогипса в различных режимах помола.....	58
3.3. Изучение химического, минерального состава барханных песков и введение в состав фосфогипсовых композиций барханных песков в различных дозах	61
3.4. Исследование физических свойств фосфогипсовых композиций с минеральной добавкой.....	63

3.5. Исследование механических свойств фосфогипсовых композиций с введением барханных песков.....	65
3.6. Выбор оптимального состава фосфогипсовых композиций с минеральными добавками	73
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ III.....	76
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	78
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	80
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	81

ANNOTATION.

In this master's work delivered an actual solution to current problems getting building materials related to phosphogypsum and industrial waste.

The purpose of masters work (thesis) is to obtain binders based on phosphogypsum waste as the most inexpensive and cost-effective, also physical and mechanical and chemical and mechanical research of selected materials.

АННОТАЦИЯ.

Актуальностью темы является высокий рост применения строительных материалов и изделий на основе промышленных фосфогипсовых отходов.

Целью диссертационной работы является получения вяжущих, на основе фосфогипсовых отходов как наиболее дешевых и экономически выгодных, а также исследование физико-механических, физико-химических характеристик этих материалов.

АННОТАЦИЯ.

Мавзунинг долзарблиги юкори сифатли курилиш материали ва буюмларини олишда саноат чикиндисидан ва айнан фосфогипс чикиндисидан фойдаланиш хисобланади.

Диссертация ишимизнинг максуди фосфогипс чикиндиси асосида иктисодий фойдали коришма олиш ва ушбу материалларнинг физик-механик ва физик-химик характеристикаларини урганиш.

ВВЕДЕНИЕ

Эффективное использование отходов различных отраслей промышленности - актуальная народнохозяйственная проблема.

Утилизация промышленных отходов является одним из кардинального решения проблемы ликвидации загрязнения окружающей среды и сохранения равновесия между экологической средой и развивающейся промышленностью. Реализация этой проблемы может быть найдено в результате организации замкнутых циклов - безотходного производства. В связи с этим большое значение приобретает использование промышленных отходов в качестве вторичного сырья..

Проблема ресурсосбережения особенно актуальна в строительстве, так как эта отрасль народного хозяйства потребляет около трет всей массы продукции материального производства. Материальные ресурсы составляют более половины всех затрат на производство строительно-монтажных работ. Решения этой проблемы в строительстве возможно при комплексном использовании технических, организационных, экономических факторов и ускорении научно-технического прогресса. Переход к рынку обусловил необходимость качественных сдвигов в экономике. В связи с этим необходим комплексный анализ основных направлений ресурсосбережения во всех звеньях экономики.

Основная цель ресурсосбережения – экономия и рациональное использование материальных ресурсов. Важнейшее направление ресурсосбережения – это широкое использование вторичных минеральных ресурсов, ими является режим экономии, т.е. совокупность планомерно внедряемых организационных, технических, экономических и других мероприятий.

Анализ «Возможности и перспективы развития «зеленой» экономики в Узбекистане» проведен Центром экономических исследований при советнике Президента Республики Узбекистан.

В данной публикации использованы материалы презентации ЦЕИ «Потенциал для «зеленой» экономики в Узбекистане» и Министерства экономики «Основные итоги и перспективы экономического развития Республики Узбекистан» (Международный круглый стол по подготовке к рию+20, Ташкент, 28 октября 2011г.).

Переход экономики Узбекистан на рыночные отношения привело к созданию класса собственников, а любой собственник, тем более хороший хозяйственник, при недостаточных и очень дорогих ресурсах будет изыскивать пути оптимальной экономии материальных ресурсов и снижения их расходов. Таким образом, главная задача состоит в выявлении наиболее эффективных путей снижения расходов материальных ресурсов, используемых в производстве, но без ущерба качественных характеристик.

Следует отметить, что промышленность строительных материалов является отраслью, для которой вопросы ресурсосбережения и использования отходов особенно актуальны. Сегодня отрасль использует свыше двух миллиардов тонн различного минерального сырья, причем доля затрат на сырье в себестоимости продукции составляет 25-30%. В этих условиях привлечение в качестве сырья миллионов тонн промышленных отходов может принести и приносит значительный экономический эффект. Показателен в этом отношении опыт цементной промышленности, где ежегодно используется с большой выгодой около 30 млн. тонн различных отходов.

В настоящее время крупнотоннажные отходы, представляющие интерес как сырье для производства строительных материалов, образуются на предприятиях десятков министерств и ведомств. Вместе с тем министерства, производящие строительные материалы, утилизируют не более 5-10% всех отходов.

Для переработки отходов требуется установка дополнительного оборудования, а для перевозки – специальный транспорт.

Транспортирование и складирование отходов отвлекает значительные средства от основного производства. Ежегодные расходы на удаление в отвалы отходов лишь угольной энергетической промышленности составляют сотни миллионов сум. На организацию эксплуатации отвала эта отрасль расходует средства, составляющие 8-10% стоимости добываемого угля, производимой энергии и пара. Как правило предприятиям, использующим отходы, повышенные финансовые и трудовые затраты не компенсируются дотацией, а общий народнохозяйственный эффект включающий сокращение ущерба окружающей среде, не учитывается.

Одним из наиболее перспективных направлений утилизации промышленных отходов – их использование в строительстве и производстве строительных материалов, что позволяет 40% удовлетворить потребности в сырье. Применение отходов промышленности позволяет на 10-30% снизить затрат на изготовление строительных материалов по сравнению с производством их из природного сырья, экономия капитальных вложений при этом составляет 35-40%.

Следует отметить, что научно-технический прогресс должен быть нацелен на радикальное улучшение использования природных ресурсов, сырья, материалов, топлива и энергии на всех стадиях – от добычи и комплексной переработки сырья до выпуска и использования конечной продукции. Вопросы утилизации отходов тесно связаны с охраной окружающей среды. Это объясняется тем, что развитие материального производства сопровождается непрерывным ростом объемов отходов. Эти отходы часто занимают земли, пригодные для ведения сельского хозяйства, загрязняют воздушный и водный бассейны.

Решение вопросов экономии и рационального использования материальных ресурсов заключается прежде всего в реализации имеющихся резервов, возникновение и возрастание которых обусловлено

непрерывным повышением уровня развития науки, техники, технологии, экономики и организации производства.

Практическое осуществление режима экономии требует значительного улучшения использования вторичных материальных ресурсов и отходов производства. Эти ресурсы должны занимать важное место в сырьевом балансе промышленности. Вместе с тем к настоящему времени доля их использования составляет всего около 3-5%, хотя по расчетам в общем объеме сырья она может достигать 30%. Вот почему на современном этапе развития национального хозяйства, в условиях кардинального ускорения научно-технического прогресса, вопросы оптимального использования отходов различных отраслей промышленности имеют чрезвычайно важное практическое значение.

При комплексном использовании сырьевых материалов промышленные отходы или побочные продукты одних производств являются исходными материалами других. Подобное использование сырья логически потребностями развития народного хозяйства на современном этапе. На современном этапе научно-технического прогрессу наряду с созданием более совершенных новых видов оборудования, предназначенного для очистки сточных вод и отходящих газов промышленных предприятий, более радикальным и в то же время более экономичным является второй путь – разработка таких технологических процессов производства, которые позволяли бы полностью или на первом этапе частично утилизировать многие отходы производства, в том числе и вредные.

Важность комплексного использования сырьевых материалов можно рассматривать в нескольких аспектах:

-утилизация отходов позволяет решать задачи по охране окружающей среды, освобождать ценные земельные угодья, отчуждаемые под отвалы и шламохранилища, устранять вредные выбросы в окружающую среду.

-побочные продукты промышленности в значительной степени покрывают потребность ряда перерабатывающих отраслей в сырье, причем во многих случаях высококачественным, подвергнутом в процессе производства первичной технологической обработке.

-при комплексном использовании сырья снижаются удельные капитальные затраты на единицу продукции и уменьшается срок их окупаемости; непроизводительные расходы основного производства, связанные со складированием отходов, строительством и эксплуатацией хранилищ для них; уменьшаются затраты, расход тепла и электроэнергии на новую продукцию за счет технологической подготовленности отходов; увеличивается производительность оборудования.

В настоящее время в Республике Узбекистан определяющее значение приобретают такие качественные показатели, как снижения удельных затрат сырья, материалов и топлива. Это означает необходимость увеличения применения прогрессивных конструкционных материалов, металлических порошков и пластмасс, замены дорогостоящих материалов более дешевыми, синтетическими без снижения качества продукции; сокращения отходов производства, комплексного использования природных и материальных ресурсов, широкого вовлечения в хозяйственный оборот вторичных ресурсов, а также попутных продуктов. Бесспорно, использование таких основных направлений экономии ресурсов, как внедрение новых технологий, повышение качества сырья и материалов, снижения отходов, вторичных ресурсов, позволяет создать надежно действующий противозатратный механизм функционирования народного хозяйства.

Огромный потенциальный ресурс образования вторичных материальных ресурсов находится и в сфере потребления, т.е. у населения этот источник заготовки по многим видам вторичного сырья уже сегодня занимает значительное место, и с каждым годом его доля будет возрастать. В перспективе сбор и использование вторичного сырья от населения будет

играет еще большую роль, так как объемы промышленных отходов постоянно увеличиваются.

Получение строительных материалов и изделий с высоким содержанием промышленных отходов является актуальной задачей перед специалистами, технологами строительной индустрии учеными республики Узбекистан.

В связи с этим целью данной диссертационной работой является получение вяжущих материалов на основе промышленных отходов путем активизации их минеральными добавками.

I. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1. Утилизация отходов промышленности для производства строительных материалов и изделий.

Одним из путей удовлетворения потребностей и требований стройиндустрии относительно ассортимента и качества выпускаемых строительных материалов и изделий является переработка отходов производства металлургической, энергетической и химической промышленности, сопутствующих продуктов добычи и обогащения минерального сырья, отходов переработки природных материалов, вторичных ресурсов.

На сегодня использование промышленных отходов для потребностей строительной индустрии составляет меньше 20% ежегодного объема их образования. Например, в черной металлургии для изготовления строительных материалов разного назначения используется незначительная часть расплавленных шлаков, а большая часть отвалных шлаков не нашли применения. Предприятиями горно-перерабатывающей и горно-химической областей ежегодно добываются сотни тонн минерального сырья, в которой пригодные для производства стройматериалов попутные минералы составляют всего около 10% горной массы. Много пород могут быть применены как заполнители и примеси при изготовлении бетона, железобетона, кирпича, пористых заполнителей.[17, 40, 41]

Не имеют еще надлежащего использования золы и зол шлаковые отходы тепловых электростанций и теплоцентралей, отходы других технологических процессов переработки минерального сырья и вторичных минеральных ресурсов, пригодных для производства строительных материалов и изделий.

Промышленные отходы разрешают уменьшить материалоемкость производства строительных материалов и изделий, улучшить качество и

уменьшить себестоимость продукции. При их использовании учитывается район создания отходов или месторождений местных материалов, вид, объем, качественные показатели, доступность добычи, состояние транспортных коммуникаций и их протяженность, наличие погрузочно-разгрузочного и другого оборудования для первичной переработки, обогащения и фракционирования материалов и т.п.

За рубежом золы, шлаки и зол-шлаковые смеси от сжигания бурого и каменного угля, антрацита и горючих сланцев используются в основном как добавки к бетонам и в производстве пористых заполнителей. Например, в Англии золы используются как примеси для частичной замены цемента и песка в конструктивных бетонах в энергетическом строительстве. В США зол вынесения ТЭС вводятся в бетонную смесь до 5-10% вместо цемента, который увеличивает плотность и сульфат стойкость бетона.

Одним из направлений увеличения масштабов утилизации отходов ТЭС есть использование золы вместо частицы цемента и песка. На предприятиях стройиндустрии Днепропетровской и Запорожской областей золу ТЭС вводят в бетон в соединении со шлаками, которые обеспечивают возможность снижения затрат щебня и цемента на 10-12%. Бетоны с использованием золы-вынесения ТЭС применяются как для сборных, так и для монолитных конструкций.

Таким образом, зарубежный и отечественный опыт удостоверяет, что наиболее перспективное использование золы и топливных шлаков как заполнителей при изготовлении бетонов, цементов и пористых заполнителей.

Следует отметить, что при введении золы-вынесения в бетон вместо частицы цемента уменьшается теплопроводность, усадочные деформации формации бетона; повышается его водонепроницаемость, сульфат стойкость и т.п.

При использовании шлаков как основного заполнителя и для частичной замены щебня, кроме экономической выгоды, улучшаются некоторые характеристики бетона: повышается морозостойкость и водонепроницаемость.

Отходы угледобычи и углеобогащения используются в основном при производстве пористого заполнителя - аглопорита. Аглопоритовый щебень и гравий получают путем спекания отходов гравитационного обогащения (без добавления топлива) или отходов флотации (с добавлением глины для улучшения грануляции и пластичности) насыпной плотностью 300-500 кг/м³.

При переработке отходов химической и перерабатывающей областей промышленности получают примеси для бетонов, с помощью которых регулируют разные свойства смесей, как уменьшение затрат цемента; увеличение прочности бетона; улучшение свойств бетонной смеси; регулирование процесса схватывания, твердения, тепловыделения; сокращение продолжительности тепловлажной обработки; повышение морозостойкости, плотности, водонепроницаемости, стойкость в разных агрессивных средах.

Использование примесей при изготовлении бетонных смесей значительно повышает качество и эффективность бетонных и железобетонных конструкций, уменьшает энергоемкость и трудоемкость технологических процессов. Использование бетона и железобетона в строительстве, ускорение темпов реконструкции привело к относительному росту некондиционной продукции и отходов. Ежегодный объем бетонного лома и накопления некондиционных изделий постоянно увеличивается при разборке домов и плит временных путей, испытании конструкций.

Щебень из подробленного бетона используется как обычный строительный материал, который предлагается для широкого применения в разных областях строительного производства, и что разрешает экономить

сырьевые ресурсы и улучшать экологию окружающей среды. При получении щебня из бетона затраты топлива в 8 раз меньше, чем при его добыче в естественных условиях, а себестоимость бетона на вторичном щебне уменьшенная до 25%. Вторичный заполнитель из бетонного лома постепенно становится в один ряд с другими строительными материалами.

Из существующих проблем разрушения железобетона наиболее распространенными являются: применение электро- и пневмоперфораторов, гидромолотов, аппаратов гидроимпульсивного действия, взрывных работ, гидроклинов, установок для резки железобетона. Сейчас ведутся работы по созданию исследовательско-промышленного образца установления электроимпульсивного разрушения.

Основной причиной, которая сдерживает расширения производства строительных материалов и изделий с использованием отходов промышленности, есть ограниченный выпуск в нашей стране эффективного оборудования для замены устаревшего, а также отсутствие средств для приобретения нового. Также весьма ограниченные разработки технологий использования промышленных отходов в производства строительных материалов и изделий

Одним из важнейших компонентов шлаковых цементов является доменный шлак, получаемый при выплавке чугуна; так как в исходной железной руде содержатся глинистые примеси и в коксе — зола, для их удаления в доменную шихту вводят флюсы — карбонаты кальция и магния. В процессе плавки, вступая в химическое взаимодействие с примесями, они образуют шлак, представляющий собой силикатный и алюмосиликатный расплав. Плотность доменных шлаков в два с лишним раза меньше, чем чугуна, поэтому шлаки в горне домны располагаются над слоем расплавленного чугуна и их периодически удаляют через отдельную шлаковую летку. Небольшая часть шлака, захватываемая расплавленным чугуном, также периодически выпускается, но уже через чугунную летку. На 1 т выплавляемого чугуна приходится примерно 0,6—1 т шлака.

Основные оксидные составляющие шлака те же, что и у портландцементного клинкера, по соотношения между ними другие. Шлаки в зависимости от агрегата, в котором происходит переплавка того или иного чугуна на сталь, называются шлаками бессемеровского или мартеновского чугуна; шлаки специальных чугунов разделяются на феррохромовые, ферромарганцевые и др. Чугуны разделяются на литейные, пере дельные и специальные. Каждому виду чугуна соответствует шлак определенного состава; при высоком содержании серы в коксе повышают содержание извести в шлаке; для ускорения процесса плавки в состав шихты вводят марганцевую руду, доломит и др., что влияет на химический состав шлака. Обычно шлак выпускается из домны с температурой 1673—1773 К, при которой он становится жидкотекучим и минимально вязким. Возможность использования шлака для цемента зависит от характера его переработки по выходе из домны. При медленном охлаждении на воздухе в шлаковых отвалах он превращается в плотный камень, причем в зависимости от состава он может постепенно рассыпаться в порошок вследствие так называемого силикатного распада в результате перехода $3\text{-C}_2\text{S}$ в Y-QS . Распад может вызываться и гидратацией CaS , FeS и MnS (известковый, железный и марганцевый). Нерассыпающиеся медленно охлажденные шлаки дробят и в кусках применяют в дорожном и других видах строительства; для проверки стойкости шлаков во времени используют специальные методы контроля.[10, 19]

Зола-унос представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий, как правило, из частичек размером от долей микрона до 0,14 мм. Зола образуются в результате сжигания твердого топлива на ТЭС, и улавливается электрофильтрами, после чего в сухом состоянии отбирается с помощью золоотборника на производственные нужды, либо вместе с водой и шлаком отправляется на золоотвал.

Строение и состав золы зависит от целого комплекса одновременно действующих факторов: вида и морфологических особенностей сжигаемого топлива, тонкости помола в процессе его подготовки, зольности топлива, химического состава минеральной части топлива, температуры в зоне горения, времени пребывания частиц в этой зоне и др. При значительном содержании карбонатов в минеральной части исходного топлива под воздействием высоких температур в процессе горения образуются силикаты, алюминаты и ферриты кальция – минералы, способные к гидратации. Такие золы при затворении водой способны к схватыванию и самостоятельному твердению. В них, как правило, содержатся окись кальция и окись магния в свободном состоянии.

Золы в зависимости от качественных показателей используются в четырех направлений:

I — для железобетонных конструкций и изделий из тяжелого и легкого бетонов;

II — для бетонных конструкций и изделий из тяжелого и легкого бетонов, строительных растворов;

III — для изделий и конструкций из ячеистого бетона;

IV — для бетонных и железобетонных изделий и конструкций, работающих в особо тяжелых условиях (гидротехнические сооружения, дороги, аэродромы и др.).

Гранулированные шлаки представляют собой механическую смесь зерен размером 0,14-20 мм. Химический состав шлаков, может изменяться в широком диапазоне - от сверхкислых ($M_0 < 0,1$) до основных ($M_0 > 1$). Многие топливные шлаки характеризуются значительным количеством (20 % и более) оксидов железа, содержащихся преимущественно в закисной форме. Содержание стекловидной фазы составляет 85-98%, у основных шлаков оно может быть значительно ниже. В кристаллической фазе возможно наличие муллита, геленита, псевдоволластонита, двухкальциевого силиката и других минералов.

Химический состав гранулированных шлаков, полученных из одного и того же топлива, но с применением различных способов удаления, несколько различается. В топках топливо сжигают в условиях избытка воздуха, т. е. в слабо окислительной среде, в результате чего в кусковых шлаках образуются соединения трехвалентного железа. При жидком шлакоудалении ион Fe_3^+ восстанавливается до Fe_2^+ вследствие непосредственного взаимодействия Fe_2O_3 с углеродом.

Содержание кислых стеклообразующих оксидов ($SiO_2 + Al_2O_3$) в гранулированных шлаках находится обычно в пределах 70-85%. Только шлаки из угля Канско-Ачинского бассейна являются слабокислыми ($M_0 = 0,6-0,9$), а шлаки из сланцев - основными ($M_0 > 1$).

Гранулированные шлаки устойчивы к силикатному и железистому распаду, не вступают в реакцию с оксидами щелочных металлов в цементе, несмотря на наличие в них значительного количества аморфного SiO_2 .

Растворимый кремнезем предопределяет пуццолановый характер взаимодействия шлаковых зерен с цементным камнем. Реакционная способность повышается с увеличением количества CaO в стеклофазе и снижается при увеличении количества Fe_2O_3 .

Непосредственное влияние на гидравлическую активность шлаков имеет их фазовый состав. Структура зерен шлака зависит от условий охлаждения. Так, шлаковые зерна, полученные при непосредственном попадании расплава в воду, т. е. при отсутствии условий кристаллизации, состоят из однородного алюможелезистосиликатного стекла. В воздушных условиях шлаковый расплав характеризуется более медленным режимом охлаждения, что способствует образованию зародышей кристаллов, вследствие чего структура шлака отличается закристаллизованностью.

Гранулированные шлаки от сжигания углей с низко кальциевой минеральной частью относятся к трудно кристаллизующимся даже при относительно медленном охлаждении, содержат не более 10-15 % кристаллических компонентов.

Физико-механические характеристики шлака, его структура зависят от вида сжигаемого топлива и способа его удаления. Среди общей массы шлака можно выделить плотные и пористые зерна с различным количеством открытых и закрытых пор. Средняя плотность таких зерен может колебаться от 2,6 до 1,5 г/см³, в редких случаях встречаются зерна со средней плотностью до 1 г/см³. Истинная плотность шлака в основном 2,3-2,7 г/см³, насыпная находится в пределах 1100-1700 кг/м³. [20, 39]

Меньшая механическая прочность гранулированных шлаков по сравнению с отвальными объясняет их улучшенную размалываемость. На тонкое измельчение гранулируемых шлаков требуется в 1,3-1,5 раза меньше энергии, чем на измельчение отвальных шлаков.

Промышленность строительных материалов — базовая отрасль строительного комплекса. Она относится к числу наиболее материалоемких отраслей промышленности. Материалоемкость определяется отношением количества или стоимости израсходованных на производство продукции материальных ресурсов к общему объему продукции. Учитывая, что многие минеральные и органические отходы по своему химическому составу и техническим свойствам близки к природному сырью, а во многих случаях имеют и ряд преимуществ (предварительная термическая обработка, повышенная дисперсность и др.), применение в производстве строительных материалов промышленных отходов является одним из основных направлений снижения материалоемкости этого массового многотоннажного производства. В то же время снижение объемов разрабатываемого природного сырья и утилизация отходов имеет существенное экономико-экологическое значение. В ряде случаев применение сырья из отвалов промышленных предприятий практически полностью удовлетворяет потребности отрасли в природных ресурсах.

Первое место по объему и значению для строительной индустрии принадлежит доменным шлакам, получаемым в качестве побочного

продукта при выплавке чугуна из железных руд. В настоящее время доменные шлаки являются ценным сырьевым ресурсом для производства многих строительных материалов и прежде всего портландцемента. Использование доменных шлаков как активного компонента цемента позволяет существенно увеличить его выпуск. Европейскими нормами разрешается вводить в портландцемент до 35% доменного гранулированного шлака, а в шлакопортландцемент — до 80%. Ввод доменных шлаков в сырьевую смесь увеличивает производительность печей и снижает расход топлива на 15%. При использовании доменных шлаков для производства шлакопортландцемента снижаются топливно-энергетические затраты на единицу продукции почти в 2 раза, а себестоимость — на 25—30%. Кроме того, шлак как активная добавка значительно улучшает ряд строительно-технических свойств цемента.

Доменные шлаки стали сырьем не только для традиционных, но и для таких сравнительно новых эффективных материалов, как шлакоситаллы — продуктов, полученных методом каталитической кристаллизации шлакового стекла. По прочностным показателям [шлакоситаллы](#) не уступают основным металлам, существенно превышая стекло, керамику, каменное литье, природный камень. Шлакоситаллы в 3 раза легче чугуна и стали, они имеют прочность на истирание в 8 раз выше, чем у каменного литья и в 20—30 раз, чем у гранита и мрамора.

По сравнению с доменными пока значительно в меньшей степени используются сталеплавильные шлаки и шлаки цветной металлургии. Они являются большим резервом получения строительного щебня и могут быть с успехом использованы в производстве минеральной ваты, портландцемента и других вяжущих материалов, бетонов автоклавного твердения.

Большим количеством отходов в виде различных шламов характеризуется глиноземное производство. Несмотря на отличия в химическом составе шламов, остающихся после выщелачивания Al_2O_3 из

природного глиноземсодержащего сырья, все они содержат 80—85% гидратированного двухкальциевого силиката. После обезвоживания этот минерал обладает способностью твердеть как при нормальной температуре, так и в условиях тепловлажностной обработки. Наиболее крупнотоннажный отход глиноземного производства — нефелиновый (белитовый) шлак — с успехом используется для производства портландцемента и других вяжущих, материалов автоклавного твердения и др. При применении нефелинового шлака в производстве портландцемента расход известняка сокращается на 50—60%, производительность вращающихся печей повышается на 25—30%, а расход топлива снижается на 20—25%.

Большое количество отходов в виде золы и шлаков, а также их смесей образуется при сжигании твердых видов топлива. Их выход составляет: в бурых углях — 10—15%, каменных углях — 5—40%, антраците — 2—30%, горючих сланцах — 50—80%, топливном торфе — 2—30%. В производстве строительных материалов обычно используются золы сухого удаления и золошлаковая смесь из отвалов. Область применения золошлакового сырья в производстве строительных материалов чрезвычайно разнообразна. Наиболее значительными направлениями использования топливных зол и шлаков являются дорожное строительство, производство вяжущих, тяжелых и ячеистых бетонов, легких заполнителей, стеновых материалов. В тяжелых бетонах золы используют, в основном, в качестве активной минеральной добавки и микрозаполнителя, что позволяет снизить расход цемента на 20—30%. В легких бетонах на пористых заполнителях золы применяют не только как добавки, снижающие расход цемента, но и как мелкий заполнитель, а шлаки в качестве пористого песка и щебня. Золы и шлаки используются также для изготовления искусственных пористых заполнителей легких бетонов. В ячеистых бетонах зола применяется как основной компонент или добавка для снижения расхода вяжущего.

Все большее применение в промышленности строительных материалов находят отходы угледобычи и углеобогащения. На углеобогатительных фабриках угольных бассейнов ежегодно образуются миллионы тонн отходов, которые с успехом могут быть использованы для получения пористого заполнителя и кирпича. Использование отходов углеобогащения в качестве топливной и отошающей добавки при изготовлении керамических изделий позволяет сократить расход условного топлива на 50—70 кг на 1000 шт. кирпича и повысить его марку. При строительстве дорог отходы угледобычи могут широко использоваться в конструкции дорожной одежды.

Ценнейшее сырье для промышленности строительных материалов представляют собой отходы горнорудных предприятий и предприятий нерудной промышленности. Можно привести немало примеров эффективного использования вскрышных пород, отходов обогащения руд, отсевов дробления как сырья для получения вяжущих, автоклавных материалов, стекла, керамики, фракционированных заполнителей. Эксплуатационные расходы на получение 1 м³ щебня из отходов горнорудных предприятий в 2—2,5 раза ниже, чем на добычу его из карьеров.

Значительным выходом отходов, представляющих интерес для производства строительных материалов, характеризуется химическая промышленность. Основными из них являются [фосфорные шлаки и фосфогипс](#). Фосфорные шлаки — отходы при возгонке фосфора в электропечах — перерабатываются, в основном, в гранулированные шлаки, шлаковую пемзу и литой щебень. Гранулированные электротермофос-форные шлаки близки по структуре и составу к доменным и так же с высокой эффективностью могут использоваться в производстве цементов. На их основе разработана технология шлакоситаллов. Использование фосфорных шлаков в производстве

стенной керамики позволяет повысить марку кирпича и улучшить другие его свойства.

Потребности промышленности строительных материалов в гипсовом сырье практически в полной мере можно удовлетворить за счет гипсосодержащих отходов промышленности и, в первую очередь, фосфогипса. К настоящему времени разработан ряд технологий получения строительного и высокопрочного гипса из фосфогипса, реализованных пока недостаточно. Этому в определенной мере способствует существующая ценовая политика на природное сырье, не поощряющая в полной мере альтернативных вторичных сырьевых ресурсов. В Японии, где нет собственных запасов природного гипсового сырья, для получения разнообразных гипсовых изделий фосфо-гипс используют практически полностью.

Применение фосфогипса эффективно также в производстве портландцемента, где он не только позволяет, как и природный гипсовый камень, регулировать сроки схватывания цемента, но, будучи введенным в сырьевую смесь, выполняет роль минерализатора, снижающего температуру обжига клинкера.[2, 11, 45]

Большая группа эффективных строительных материалов изготавливается из отходов древесины и переработки другого растительного сырья. С этой целью используют опилки, стружку, древесную муку, кору, сучья, костру и т. д. Все древесные отходы можно разделить на три группы: отходы лесозаготовительной промышленности, отходы лесопильного производства и отходы деревообрабатывающей промышленности.

Из отходов древесины, полученных на различных стадиях ее переработки, изготавливают древесно-волокнистые и древесно-стружечные плиты, арболит, ксилолит, опилкобетон, ксилобетон, фибролит, коро-лит, древесные пластики. Все эти материалы в зависимости от области

применения разделяют на конструкционно-теплоизоляционные, теплоизоляционные и отделочные.

Применение материалов на основе древесных отходов, наряду с высокими технико-экономическими показателями, обеспечивает архитектурную выразительность, хороший воздухообмен и микроклимат помещений, улучшенные теплотехнические показатели.

Значительный объем отходов, которые могут служить вторичными сырьевыми ресурсами, образуется на самих предприятиях строительных материалов. Это, наряду с отходами производства нерудных материалов, стекольный и керамический бой, цементная пыль, отходы производства минеральной ваты и др. Комплексное использование сырья на большинстве предприятий позволяет создавать безотходные технологии, при которых полностью сырьевые ресурсы перерабатываются в строительные материалы.

Существенные резервы для развития сырьевого потенциала в производстве строительных материалов представляют отходы городского хозяйства. В передовых странах мира в составе твердых бытовых отходов преобладают макулатура, полимерные продукты, текстиль, стекло. Имеется многолетний опыт производства на базе этих отходов картона, волокна, строительных пластмассовых изделий и др.

При оценке промышленных отходов как сырья для производства строительных материалов необходимо учитывать их соответствие нормам на содержание радионуклидов. Как природное, так и техногенное сырье включает радионуклиды (радий-226, торий-232, калий-40 и др.), которые являются источниками α -радиоизлучений. При распаде радия-226 выделяется радиоактивный газ, который поступает в окружающую среду. По расчетам специалистов, он вносит до 80% в общую дозу облучения людей.

В соответствии со строительными нормами в зависимости от концентрации радионуклидов строительные материалы делятся на три класса:

1-й класс. Суммарная удельная активность радионуклидов не превышает 370 Бк/кг. Эти материалы используются для всех видов строительства без ограничений.

2-й класс. Суммарная удельная активность радионуклидов находится в диапазоне от 370 до 740 Бк/кг. Эти материалы могут быть использованы для дорожного и промышленного строительства в границах территории населенных пунктов и зоны перспективной застройки.

3-й класс. Суммарная удельная активность радионуклидов не превышает 700, но ниже 1350 Бк/кг. Эти материалы можно использовать в дорожном строительстве за границами населенных пунктов — для оснований дорог, дамб и др. В границах населенных пунктов их можно применить для строительства подземных сооружений, покрытых слоем грунта толщиной более 0,5 м, где исключено длительное пребывание людей.

Если величина суммарной удельной активности радионуклидов в материале превышает 1350 Бк/кг, вопрос о возможном применении таких материалов решают в каждом случае отдельно при согласовании с органами здравоохранения.

Содержание радионуклидов в промышленных отходах определяется их происхождением, концентрацией природных радионуклидов в исходном сырье. Например, в фосфогипсах ряда стран концентрация радионуклидов по радию-226 находится в пределах 600—1500 Бк/кг, торию-232 — 5—7 Бк/кг и калию-40 — 80—110 Бк/кг. Фосфогипсы российских и украинских предприятий имеют незначительную активность, которая не превышает 1005 Бк/кг.

В Европейских нормах запрещается использование в строительстве материалов с радиационным излучением свыше 25 нКи/кг; рекомендуется

контролировать материалы с радиационным излучением от 10 до 25 нКи/кг и считать нерадиоактивными материалы с радиационным излучением менее 10 нКи/кг.

Широкая утилизация отходов в производстве строительных материалов требует решения ряда организационных и научно-технических проблем. Необходима региональная каталогизация отходов с указанием их полной характеристики. Требуется развитие стандартизации отходов как сырьевых ресурсов в производстве конкретных строительных материалов. Масштабы [утилизации промышленных отходов](#) и отходов городского хозяйства будут расширяться по мере внедрения комплекса технических мер по стабилизации их состава, повышению степени технологической подготовки (снижение влажности, гранулирование и др.).

Огромное значение имеет экономическое стимулирование, включающее вопросы ценообразования, финансирования, материального стимулирования.

1.2. ФОСФОГИПС - ОТХОД ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА, ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОСФОГИПСА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ.

Прогноз развития промышленности строительных материалов в разных странах мира, охватывающий период до 2030г., предусматривает сохранения гипса в качестве основного композиционного строительного материала, в частности, для сооружения конструкций из композиционных материалов. При этом улучшении экологии предлагает сокращения расхода природных сырьевых материалов, снижения энергоемкости, а также сокращение выбросов в атмосферу диоксида углерода (CO_2).

Важной и нерешенной до настоящего времени является задача производства материалов, обеспечивающих снижение материалоемкости, энергоемкости, трудоемкости строительства и стоимости зданий и сооружений. По-прежнему в производстве строительных изделий и конструкций основным вяжущим является клинкерный цемент, для производства силикатных стеновых материалов-известь. Технологические процессы получения цемента и извести достаточно дороги и энергоемки, требуют больших капитальных затрат, в связи с чем важной задачей остается поиск более дешевых строительных материалов и энергосберегающих технологий их производства.

Среди строительных материалов достойное место занимают гипсовые вяжущие и изделия на их основе, которые характеризуются хорошей огнестойкостью, звукоизолирующей способностью, гигиеничностью, широким диапазоном прочностных характеристик и малой теплопроводностью. При этом удельные капитальные затраты в производство гипсовых вяжущих в 2 раза, а энергозатраты в 4 раза ниже, чем на получения клинкерных цементов. Однако за последние десятилетия производство гипсовых строительных материалов и изделий продолжало сокращаться и, несмотря на некоторый рост потребления гипсовых отделочных материалов в последние годы (преимущественно зарубежного

производства), эта негативная тенденция продолжает действовать. Следует отметить, что кроме общих причин объективного и субъективного характера, связанных с заниженными ценами на энергоносители и гипертрофированным развитием сборного железобетона, в практике отечественного и, частично, зарубежного производства гипса и изделий на его основе существуют две основные нерешенные проблемы.

Первая проблема связана с состоянием сырьевой базы гипсовой промышленности. Несмотря на большие запасы гипсового сырья по стране в целом, имеются обширные районы, не располагающие месторождениями природного гипса, они, как правило, не освоены и их обустройство связано со значительными капитальными и текущими затратами. Поэтому развитие сырьевой базы гипсовой промышленности и использование гипсосодержащих отходов и попутных продуктов различных отраслей промышленности является важной задачей.

Вторая проблема связана, прежде всего, с устаревшей технологией производства гипсовых строительных изделий, которая применяется по настоящее время на большинстве строительных предприятий. Например, производя сравнение по такому важному показателю, как удельный расход вяжущего в объеме сырьевой смеси для производства строительных изделий, следует отметить, что при используемой на подавляющем большинстве гипсовых заводов литьевой технологии он составляет 70% и более. Для современных технологических линий по производству вибропрессованных бетонных изделий на цементной изделий этот показатель равен 15-20%. Поэтому, своевременной и актуальной задачей является совершенствование существующих и разработка новых, более эффективных технологических схем, обеспечивающих, прежде всего, значительное сокращение расхода самого дорогостоящего компонента- гипсового вяжущего и повышающих в целом технико-экономическую эффективность производства гипсовых материалов и изделий.

В химической промышленности в качестве попутных продуктов образуется большое количество отходов, содержащих кальция (фосфогипс, борогипс, фторогипс, хлорогипс и др). наибольшее и применение в производстве строительных материалов имеет фосфогипс, содержание дигидрата сульфата кальция в нем составляет 80-95%

Фосфогипс- много тоннажный отход производства фосфорной кислоты, используемой для производства концентрированных простых и сложных удобрений, таких как двойной суперфосфат, нитрофос, нитрофоска и др.

Основным способом удаления фосфогипса на сегодняшний день является сброс в отвалы, что оказывает негативное влияние на окружающую среду. Вредными веществами, в результате их вымывания атмосферными осадками и пыления, загрязняется атмосферный воздух, подземные и поверхностные воды, почвенно-растительный покров.[2, 45]

Транспортирование фосфогипса в отвалы, устройство гидроизоляционных экранов, нейтрализация образующийся при хранении сточных вод связаны с большими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами. Стоимость удаления и хранения фосфогипса составляет 10% себестоимости фосфорной кислоты строительства технологической линии экстракции фосфорной кислоты.

Предложено огромное количество способов использования фосфогипса, но, несмотря на это, объемы его утилизации, в сравнении с выходом, остаются незначительными (по данным 90-х гг. процент утилизируемого фосфогипса в нашей стране составлял 17,4%). Многие из предложенных решений приводят к возникновению вторичных выбросов в атмосферу и гидросферу и формированию вторичных отходов, ещё более опасных, чем отвальные.[2,18,22]

Основной причиной создавшегося положения являются особенности физико-химических и физико-механических свойств фосфогипса: наличие свободных кислот и других примесей, высокое содержание свободной

влаги, склонность к налипанию, смерзаемость, гигроскопичность. Это существенно затрудняет его хранение, складирование, транспортировку и переработку, что влечет за собой удорожание конечной продукции. Поэтому идеи переработки фосфогипса нашли применение в основном в странах не располагающих в достаточном количестве природным сырьем. Показательной в этом отношении является Япония, где фосфогипс используется полностью (по данным 80-х гг. -2,75 млн. т, включая экспорт -0,29 млн.т)

Получение строительных изделий и материалов с высоким содержанием отвалного фосфогипса возможно с применением технологии прессования в сочетании с различными методами активации фосфогипса. С точки зрения эффективности применяемой технологии, снижения текущих и капитальных затрат интерес представляет способ прессования полусухих смесей. Применение данной технологии дает возможность получать материал с достаточно высокой прочностью; организация производства мелкоштучных стеновых изделий не требует больших затрат, кроме того, возможно использование оборудования, выпускаемого отечественными предприятиями машиностроения для прессования грунтоблоков и других изделий, использование технологических линий на заводах по производству силикатного, керамического кирпича.[30,33]

В настоящее время используется лишь небольшая часть гипсосодержащих отходов и основного из них - фосогипса. Как правило этот крупнотоннажный отход удаляется с территорий предприятий в шламохранилище, что связано со значительными затратами труда и средств. Гипсосодержащие отходы, как убедительно показано результатами многочисленных исследований и практики, могут использоваться в сельском хозяйстве для химической мелиорации кислых и солонцовых почв и компостирования с органическими удобрениями; в цементной промышленности в качестве минерализатора-добавки с сырьевой смеси и как регулятор скорости схватывания - вместо

природного гипса; для производства гипсовых вяжущих и изделий, наполнителя в производстве автомобильных дорог, для производство серной кислоты и др.

К наиболее перспективным направлениям утилизации фосфогипса относится использования его в производстве гипсовых вяжущих материалов.

Объем гипсосодержащих побочных продуктов превышает объем специально добываемого для производства строительных материалов гипсового камня. Значительный интерес для производство вяжущих и материалов на их основе наряду с гипсосодержащими представляют также известьсодержащие отходы промышленности.

Гипсовые вяжущие на основе фосфогипса. Фосфогипс содержит от 80 до 90% гипса и может быть отнесен к гипсовому сырью. Высокая дисперсность фосфогипса позволяет исключить из технологического процесса дробление и грубый помол. Вместе с тем высокая влажность фосфогипса (до 40 %) усложняет его транспортирование и подготовку и приводит к значительным расходам топлива на сушку. Наличие в фосфогипсе водорастворимых в особенности фосфор – и фторсодержащих примесей усложняет переработку отходов по сравнению с переработкой гипсового камня, вызывает необходимость промывки, нейтрализации и др. и обуславливает соответственно более высокие тепловые затраты. При обычной технологии гипсовые вяжущие на основе фосфогипса низкокачественный, что объясняется высокой водопотребностью фосфогипса, обусловленной большой пористостью образуемого полугидрата. Если водопотребность обычного строительного гипса составляет 56-70%, то для получения теста нормальной густоты из фосфогипсового вяжущего без дополнительной обработки требуется воды 120-130%.

Отрицательное влияние на строительные свойства фосфогипса содержащихся в нем примесей можно несколько снизить домолов

фосфогипса и формированием изделий методом виброукладки. В этом случае качества фосфогипсового вяжущего повышаются, хотя и остаются ниже, чем строительного гипса из природного сырья.

Исследования ученых показали, что основной причиной ухудшения вяжущих свойств промытого фосфогипса является образования значительного количества ангидрита т.е. безводного сульфата кальция при обжиге под влиянием кислых фосфатных фтористых соединений. С ростом содержания нерастворимого ангидрита выше 30% прочность вяжущих приближается к нулю

Примеси в фосфогипсе свободных фосфорной и серной кислот, растворимых солей замедляет твердения гипсовых вяжущих. Осложняет технологию также выделения фтористых газов при тепловой обработке, из-за повышенной кислотности происходит коррозия оборудования.

В настоящее время разработан и опробован в производственных условиях ряд технологий получения гипсовых вяжущих из фосфогипса. Технологические процессы получения гипсовых вяжущих, основным компонентом которых служит полугидрат сульфат кальция или ангидрид, включают подготовку исходного продукта к обжигу и обжиг.

Основные методы подготовки фосфогипса в производстве гипсовых вяжущих можно разделить на 4 группы:

1-я— промывка фосфогипса водой;

2-я— промывка в сочетании с нейтрализацией и осаждением примесей в водной суспензии;

3-я— метод термического разложения примесей;

4-я— введение нейтрализующих, минерализующих и регулирующих кристаллизацию добавок после обжигом и после него;

Методы 1-й и 2-й группы связаны с образованием значительного количество загрязненной воды (2-5 м³ на 1 тон фосфогипса), большими затратами на их удаления и очистку. Большинство методов термического распада примесей (3-я группа) основано на обжиге фосфогипса до

образования растворимого ангидрида с дальнейшим его гидратацией и повторным обжигом до полугидрата. Широкого применения они пока не имеют также, как и методы 4-й группы. Для реализации последних необходимы дефицитные добавки и они обеспечивают постоянное свойство вяжущего.

Ведущее место в разработке и практическом применении технологии гипсовых вяжущих из фосфогипса принадлежит Японии, Франции, ФРГ.

На основе фосфогипса возможно получение как высокопрочного, так и строительного гипса, отличающихся водопотребностью и соответственно прочностью достигаемой уже через 1,5 ч после затворения.

Фирма Knauf предлагает три варианта производства вяжущих из фосфогипса в зависимости от области его дальнейшего использования. По I варианту загрязненный фосфогипс промывают и флотируют для удаления водорастворимых и твердых примесей, затем дигидратируют в полученный чистый продукт не оказывает разрушающего действия на картон, покрывающий поверхность панелей или плит.[47]

По II варианту фосфогипса соответствует отношению ангидрита к полугидрату, равному $1/3 : 2/3$. Стадия очистки от примесей может быть той же, что и по I варианту; степень очистки можно снизить за счет уменьшения дозировки химических реагентов на стадии флотации. В процессе грануляции к дегидратированному фосфогипсу добавляют воду и вещества, осаждающие нерастворимые соединения фосфора. Затем продукт выдерживают в специальных реакторах, где происходит образование фосфатов, которое заканчивается в процессе обжига и рассеивания.

III вариант разработан для получения полугидратного фосфогипса непосредственно в производстве экстракционной фосфорной кислоты. Так как полугидрат содержит намного меньше примесей по сравнению с дигидратом, то необходимость первых четырех стадий его очистки отпадает.

В соответствии с фосфогипс от фильтров линии фосфорной кислоты подают в мешалку, разбавляют до получения суспензии с концентрацией 40 г/л и транспортируют по трубопроводу к установке по его переобработке. Суспензию принимают в емкости и центробежными насосами подают в барабанные вакуумные фильтры, предназначенные для промывки и фильтрации фосфогипса. Промытый кик вновь разбавляют водой до концентрации около 40 г/л и полученную суспензию перекачивают в автоклавы. Образовавшуюся в автоклавах суспензию а полуhydrата охлаждают и нагнетают в вакуум фильтры. Отфильтрованный и промытый горячей водой кек с влажностью около 12-15% высушивают в прямоточных трубах-сушилках до 4,5% содержания кристаллизационной воды. Высушенный ос -полуhydrат измельчают в шаровых мельницах и транспортируют в silos для хранения готового продукта.

Технология получения высокопрочного гипса из фосфогипса, разработанная институтом ВНИИСТРОМ, предусматривает доведение соотношения с фосфогипсовым шламе жидкой и твердой фаз до единицы, введение в полученную суспензию добавки ПАВ – регулятора кристаллизации полуhydrата – и гидротермальную обработку усредненной суспензии в автоклаве, где происходят дегидратация фосфогипса и кристаллизация полуhydrата кальция а -модификации. На вакуум – фильтре твердая фаза суспензии отделяется и поступает последовательно на сушку, помол и склад готовой продукции. На подобной технологической линии получения высокопрочного гипса из фосфогипса может быть непрерывным и полностью автоматизированным. Использование двух автоклавов вместимостью 25м³ позволяет получать в год 100-110 тыс. т. Мин. Схватывание фосфогипсового вяжущего начинается через 8-10 мин, конец через 10-15мин, предел прочности на сжатие составляет 30-50 МПа, т.е. в 3-4 раза выше прочности на сжатие обычного строительного гипса.

Высокая влажность и дисперсность фосфогипса обуславливают перспективность применения автоклавных способов для получения высокопрочных гипсового вяжущих. При автоклавных технологиях испаряется не вся свободная и выделяющаяся при дегидратации вода, а лишь вода, остающаяся после фильтрация продукта автоклавной обработки. При нагревании фосфогипсовой пульпы в автоклаве при 114-125°С гипс растворяется и жидкая фаза становится пересыщенной по отношению к полугидрату, что и приводит к кристаллизации игольчатых кристаллов α – полугидрата. В отличие от кристаллов (3-полугидрата, образующихся в варильных котлах и других аппаратах, сообщаемый с атмосферой, относительно крупные кристаллы α $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ имеют существенно меньшую водопотребность и формируют искусственный камень с более высокими физико–механическими свойствами.

На созданной во ВНИИстроме опытной установке организовано экспериментальное изготовление стеновых камней с использованием продукта с автоклавной обработке сырьевой смеси фосфогипса и гидравлических компонентов.

Важным резервом значительного повышения экономичности автоклавного способа переработки фосфогипса является ликвидация сушки, помола, а в перспективе и фильтрации продукта автоклавной обработки. На эти стадии расходуется около 45%ных капитальных, около 50% текущих, более 60% тепловых и энергетических затрат.

Процесс получения вяжущего заключается в дегидратации гипса, содержащегося технологии, предусматривающей осуществление обоих химических процессов – дегидратации двухводного гипса и гидратации образуемого полугидрата – в пределах одного технологического цикла. Дегидратация протекает по принципу “самозапаривания”, т.е. В формах повышенной плотности кристаллизационная вода выделяется в порах зерен и пустотах кристаллической решетки гипса.

По этой технологии изделия можно формовать на установках, состоящих из двух пуансонов и наружной опалубки. Верхний пуансон служит выталкивателем отпрессованного изделия. В формы засыпают гипсовое сырье, разравнивают его, а затем верхний пуансон приводят в соприкосновение с поверхностью порошка. Таким способом создается замкнутое пространство, в котором производят термическую обработку фосфогипса, после чего полученную гидратирующуюся массу прессуют. Затвердевшие изделия распалубливают при температуре ниже 40°С.

Разработана также технология производства высокопрочного гипса на основе фосфополугидрата – отхода производства экстракционной фосфорной кислоты по полугидратной схеме. Она состоит из следующих этапов обработки: измельчения и активирования фосфополугидрата на вальцах тонкого помола, разбавления его, перевода “пассивирующих” пленок с помощью специальных добавок в жидкую фазу, последующего фильтрования суспензии на ленточных вакуум – фильтрах; промывания твердой фазы, сушки ее до полного удаления гигроскопической влаги и помола.

Технологическая схема включает: приготовлении суспензии фосфогипса и подачу ее на переработку; фильтрации суспензии фосфогипса и приготовления рабочей сырьевой смеси из фосфогипса, добавок и воды; автоклавную обработку сырьевой смеси; сушку полупродукта и его помол.

На 1 тон вяжущего расходуется 1,5 т влажного фосфогипса и 0,1 т добавки. При удельной поверхности 3000-4500см²/г водопотребность вяжущего составляет 6-7МПа, а при постоянной массе 20-40 МПа, коэффициент размягчения 0,6-0,7.

По этой технологии, разработанной ВНИИСТРОМ им. П.П.Будникова, запроектирован цех по производству высокопрочного гипсового вяжущего повышенной водостойкости на Уваровском химическом заводе мощностью 400 тыс. т в год.

По технологии Литовского НИИ строительства и архитектуры при получении строительного гипса исходный фосфогипс не промывают, а создают условия для прохождения процесса превращения активных форм фосфатов в труднорастворимые соединения группы гидроксил-патита. Для этого осуществляют нейтрализацию фосфогипса известью в жидкой пульпе (4,3). После полной нейтрализации фосфогипс фильтруется до влажности 20-30%, высушивается в сушильном барабане и поступает в варочный котел, где происходит процесс дегидратации.

Строительный гипс полученный по такой технологии* соответствует стандартным требованиям: водопотребность для нормальной густоты 60-70%, начало схватывания 6-12 мин, конец 10-20 мин, 2 часовая прочность на сжатие 5-6, на изгиб 2,4-3,0 МПа.

По упрощенной технологии можно получать гипсовое вяжущее из фосфогипса, длительное время выдержанного в отвалах. Отвальный фосфогипс содержит в несколько раз меньшее количество растворимых фосфатов, что позволяет избежать их отмывки. При смешивании отвального фосфогипса с 1-3% негашеной извести происходит практически полная нейтрализация остающихся в нем кислых примесей. Из нейтрализованного известью отвального фосфогипса обжигом при 140-170° С в сушильном барабане или варочном котле возможно получения гипсового вяжущего, по свойствам удовлетворяющего требованиям на строительный гипс.

Кислое фосфогипсовое вяжущее полученное обжигом отвального гипса без предварительной его нейтрализации имеет значительно худшие физико – механические свойства. Оно может быть использовано в дорожном строительстве. В конструктивные слои дорожной одежды фосфогипсовое вяжущее укладывается в виде сухих смесей с минеральным материалом, предварительно уплотняется до плотности 1,8-2 г/см³, лишь затем обрабатывается водой в количестве, необходимом для гидратации вяжущего. Благодаря применению жестких смесей и

уплотнению прочность и водостойкость фосфогипсовых композиций возрастает в 2-4 раза по сравнению с аналогичными показателями для образцов, полученных литым способом. Уплотнение позволяет реализовать все прочностные возможности вяжущего и в значительной степени компенсировать отрицательное воздействие примесей.

Обжигом фосфогипса при 600-1000 °С возможно получения ангидритовых вяжущих, состоящих в основном нерастворимого ангидрита. Они приобретают способность твердеть при введении добавки 1,5-2% извести, добавляемой при помоле обожженного материала. В качестве добавок – катализаторов твердения ангидритовых вяжущих могут быть также оксид магния, обожженный доломит (3-8%), сульфат натрия (0,5-1%) и др. введение этих добавок позволяет в 28-суточном возрасте достигать предел прочности при сжатии до 20 МПа. Разработан ряд патентованных рецептур ангидритовых вяжущих которые входят известь, кремнефторид натрия, алюмосиликатные, железистые компоненты и др.

Перспективными являются работы по получению безобжиговых фосфогипсовых дигидратных вяжущих. При механохимической активизации фосфогипса за счет повышения его удельной поверхности путем доизмельчения и введения некоторых добавок он приобретает способность твердеть без перевода в полугидрат. Этот эффект объясняется повышенной растворимостью пересыщенных дигидрата, способностью его к образованию коагуляционно – кристаллизационных структур. Наиболее значительную прочность (до 30 МПа и выше) фосфогипсовое дигидратное вяжущее проявляет в условиях прессования при давлении 20-25 МПа.

Приоритет в разработке безобжиговых гипсовых вяжущих (гипсовых цементов) принадлежит П.П.Будникову. Еще в 1924 г. им было установлено, что двухводный гипс после помола в присутствии различных добавок (NaHSO_4 , Na_2SO_4 и др) и затворения водой приобретает способность твердеть на воздухе и достигает при этом значительной прочности. Дальнейшие исследования показали возможность получения

безобжигового гипсового дигидратного вяжущего путем его тонкого помола в шаровой мельнице по сухому и мокрому способам без активизирующих добавок. Существенным недостатком предложенных технологий является необходимость высокой тонкости измельчения гипса. Изделия из безобжигового гипсового вяжущего могут быть получены при силовых методах уплотнения – прессовании, вибропрессовании. Для фосфогипса необходима предварительная подсушка до прессования или отвод жидкой фазы в процессе прессования, что усложняет и удорожает технологию изделий на основе дигидратного гипсового вяжущего.

Для повышения водостойкости дигидратного гипсового вяжущего могут быть применены те же добавки, которые используются для повышения водостойкости полугидратных вяжущих (известь, гранулированные доменные шлаки, синтетические смолы).

Технология, разработанная в МИСИ им. В.В. Куйбышева, предусматривает перемешивание смеси взятых в определенном соотношении сырого фосфогипса, негашеной извести, добавки и воды бетоносмесителе принудительного действия, формование изделий и их термообработку. Наиболее благоприятно на качестве изделий влияет перемешивание фосфогипсобетонной смеси в бегунах, в которых не только смешиваются компоненты смеси, но и истираются частички фосфогипса.

Правильно выбранное соотношение между известью и активной минеральной добавкой обеспечивает не только прочность, но и долговечность получаемого на основе двухводного фосфогипса бетона при его твердении во влажной среде.

Наблюдения за состоянием образцов из фосфогипсобетона содержащих различное количество активной минеральной добавки, показали, что при твердении в течении 1 года происходит непрерывный рост прочности. Наиболее он интенсивен во влажных условиях, где происходит более полное образование гидросиликатов и алюминатов кальция.

Из фосфогипсовых вяжущих в смеси с заполнителями можно получать перегородочные плиты и блоки, гипсопесчаный кирпич, декоративные и акустические плиты. Эти вяжущие перспективны также для изготовления стеновых гипсобетонных камней классов В7,5 - В12,5 способом вибропрессования, а также крупноразмерных элементов наружных стен. Изделия на основе фосфогипсовых вяжущих характеризуются более низкой деформативностью, чем на аналогичных вяжущих из природного сырья.

На основе водостойких фосфогипсоцементного – пуццолановых вяжущих разработаны составы легких керамзитобетонов классов В3,5-В7,5. Водостойкость гипсокерамзитбетона на 40-50% выше, чем чистого вяжущего. В 3-часовом возрасте прочность бетона составляет 30-35%, в суточном 40-45%, а к 7 сут достигает почти 100%ной марочной прочности, определяемой в возрасте 28 суток. Интенсивный рост прочности бетона в начальной период позволяет исключить тепловую обработку изделий из него и осуществить предварительную распалубку уже через 20-25 мин, что значительно упрощает процесс производства и снижает на 10-15 % стоимость изделий.

Рационально применение фосфогипсоцементно-пуццоланового вяжущего для производства санитарно технических кабин. В расчете на одну санитарно технических кабинку сокращаются трудовые затраты на 16 чел. Ч. Энергетические затраты – 155кг условного топлива, высвобождается до 630 кг цемента и 25 кг арматурной стали.

Эффективной области применения вяжущих из фосфогипса являются сухие смеси, в состав который входят дополнительно наполнители, пластификаторы, замедлители и при необходимости, другие компоненты. Применения сухих гипсовые смесей взамен цементных и известковых позволяет увеличит производительность труда: при устройстве полов – в 2-3 раза, оштукатуривании стен в 1,3-1,5, тампонировании нефтяных и газовых скважин в 1,5-2,5 раза.

Основной продукцией гипсовой промышленности являются перегородочные плиты и панели, гипсокартонные листы. В России ежегодно выпускается около 30 млн м² перегородочных плит и более 40 млн м² гипсокартонных листов для устройства промышленных перегородок и подвесных потолков. Их удельная энергоемкость в 2-3 раза ниже, чем перегородок из керамзитобетонных, кирпичных, железобетонных изделий. При совершенствовании структуры производства и применении менее энергоемких конструкций перегородок из гипсовых материалов можно сэкономить до 21 млн тон топлива и более 500 тыс. т цемента.

Для улучшения акустических свойств межкомнатных несущих перегородок и облегчения массы конструкций разработан гипсоволокнистый материал, содержащий волокнистый наполнитель – распушенную бумажную макулатуру, стекловолокно или минеральную вату. Введение до 10-12% минеральной ваты снижает среднюю плотность материала почти на 25%. Дисперсное армирование гипсовых материалов стекловолокном позволяет сохранить необходимые прочностные свойства изделий, несмотря на снижение их средней плотности. Улучшенные технические свойства гипсоволокнистых листов достигаются при армировании бумажной макулатурой. Благодаря преимуществам, достигаемым областью применения листовых материалов, например для покрытия полов, междуэтажных перекрытий в малоэтажном каркасном строительстве. Для гипсоволокнистых листов не требуется строительный картон, в качестве волокнистого сырья используется в основном распушенная бумажная макулатура.

Звукоизолирующая способность межкомнатных перегородок толщиной 80 мм из гипсоволокнистых плит оценивается в 50-52 дБ, в то время как однослойные гипсобетонные плиты и панели такой же толщины имеют звукоизоляцию около 40 дБ.

На основе фосфогипсовых вяжущих возможно полученные декоративных материалов, например искусственного мрамора со средней плотностью 2400-2800 кг/м³ и пределом прочности при сжатии до 120 МПа. Вяжущее для таких материалов получает путем обжига при 800-900°С сырьевой смеси, состоящей из фосфогипса, кремнефтористых солей и оксида кальция. Получение высокопрочных декоративно – облицовочных изделий возможно также из полугидратного фосфогипсового вяжущего прессованием с фильтрационным удалением влаги.

В Московском строительном институте разработана технология пенофосфогипсовых бетонов.

Исходные материалы (фосфополугидрат непосредственно с линии экстракции и известь пушонка) в заданном соотношении подвергаются) в заданном соотношении подвергаются механохимической активации в смесителе типа СГК-100 (двухлопастной с Z-образными самоочищающимися лопастями), а затем в скоростной а в скоростной лопастной мешалке. Водной раствор пенообразователя из бака нагнетается через пеногенератор, для производства пен низкой кратности. Пена заданной кратности подается в скоростную мешалку и перемешиваются с нейтрализованным активированным фосфополугидратом до получения однородной мелкопористой пенофосфогипсовой массы, из которой затем формуют изделия. Твердение изделий происходит в естественных условиях, извлечение из форм –через 15-18час. Готовые изделия укладывают на поддоны и хранят на складе в течении 3 сут до приобретения отгрузочной прочности. При необходимости сокращения сроков вызревания изделий пеномассу в формах следует разогревать до температуры 60-75°С. Экспериментально установлено, что для приготовления смеси следует применять только свежий фосфополугидрат, так как при его хранении более 1 сут в результате гидратации происходит агрегирование частиц в крупные конгломераты и прочность изделий существенно понижается. Высококачественные строительные изделия

могут быть получены при использовании фосфогипса в композиции с органическими связующими и, в частности, карбамидными смолами. Такие смеси перерабатываются способом экструзии в тонкостенные изделия. Кислые примеси в фосфогипсе способствуют отверждению полимерного связующего.

Разработана технология белого наполнителя на основе фосфогипса для красок и пластмасс. Он может заменять наполнители из природного сырья – мела, талька, каолина и др., а также частично заменять белые пигменты.

Фосфогипс в производстве цемента. В цементной промышленности фосфогипс применяют как минерализатор при обжиге клинкера и как добавку для регулирования схватывания цемента вместо природного гипса. Добавка 3-4% фосфогипса в шлам позволяет увеличить коэффициент насыщения клинкера с 0,89-0,96 без снижения производительности печей, повысить стойкость футеровки в зоне спекания вследствие равномерного образования устойчивой обмазки и способствует получению легко размалываемого клинкера. Механизм минерализующего действия фосфогипса обусловлен каталитическим влиянием SO_3 при температурах ниже 1400 °С, вызывающим снижение вязкости расплава, увеличение его количества и образование промежуточных соединений, связывающих СаО. Определенное положительное влияние оказывают примеси фосфорного ангидрида и фтора.

Установлено пригодность фосфогипса для замены гипса при помоле цементного клинкера. Высокое содержание серного ангидрида и наличие примесей водорастворимых соединений фосфора и фтора обуславливают более высокий эффект замедления сроков схватывания фосфогипсом, чем гипсовым камнем. Это позволяет уменьшить дозу замедлителя по сравнению с обычной для природного гипса.

1.3 Актуальность темы, цель и задачи научных исследований.

По результатам проведенных анализа научно – исследовательских работ по использованию промышленных отходов (в частности фосфогипсовых отходов) для производства строительных материалов и изделий установлено, что разработанные технологии научно – исследовательских работ хотя на достаточном уровне, но не нашли широкого практического применения.

В связи с этим актуальность темы, цель диссертационной работы и программа проведения научно – исследовательских и экспериментальных работ следующее.

Актуальностью темы является высокий рост применения строительных материалов и изделий на основе промышленных фосфогипсовых отходов. Применение промышленных отходов в строительстве обеспечивает производство богатым источником дешевого и часто уже подготовленного сырья; приводит к экономии капитальных вложений, предназначенных для строительства предприятий, добывающих и перерабатывающих сырье и повышению уровня их рентабельности. От замены строительными материалами из отходов можно получить экономический эффект в народном хозяйстве. Последовательное повышение уровня использования побочных промышленных продуктов является важнейшей задачей государственного значения.

Целью диссертационной работы является получения вяжущих, на основе фосфогипсовых отходов как наиболее дешевых и экономически выгодных, а также исследование физико-механических, физико-химических характеристик этих материалов.

Степень разработанности проблемы. Необходимость использования промышленных отходов поставила задачу изучения учеными опыта в данной сфере. Ведущими зарубежными и российскими

авторами, занимающихся данным вопросом являются Ю.М. Бутт, Ицкович, В.В.Тимашев, Волженский А., А.В.Ферронская и другие. [4,5] Их труды оказали значительное влияние на научные изыскания и разработки ученых, работающих в этой области. Из отечественных авторов, занимающихся вопросами промышленных отходов можно назвать проф. Т.А. Атакузиева, проф. Касымова И.К, проф. Самигова И.К., Туляганова А.А., доц. Газиева У.А., проф. Нигматова С.С, и других.[2,8,43,44]

Учитывая актуальность исследуемой темы в диссертации рассматриваются и решаются следующие задачи:

- Анализ применяемых отходов промышленности в строительной отрасли;
- Исследование химического, фазового состава и других характеристик отходов промышленности;
- Разработка технологии приготовления, подбор оптимального состава фосфогипса с добавлением минеральных добавок;
- Определения основных физико–технических характеристик полученных фосфогипсовых композиций.

Объектом исследования является фосфогипсовых отходы Алмалыкского химического завода, а испытания проводились в лабораториях ТАСИ и институт химии полимеров АН Республики Узбекистан.

Вопросам исследования внедрение достижений науки и техники в области рационального использования отходов промышленности мало уделено внимание. На основе сравнительного анализа существующих результатов научно – исследовательских работ а также зарубежных исследований, на основе сопоставления основных показателей деятельности, выявлено наиболее эффективный вариант использования отходов промышленности.

Научная новизна состоит в том, что в области промышленности строительных материалов наблюдается дефицит природных материалов и их высокая стоимость, которая вынуждает искать новые источники сырья. Реальным заменителем в настоящее время могут являться отходы промышленности – фосфогипс с улучшенными свойствами модифицированных с минеральными добавками.

Практической значимостью работы является замена строительных материалов, получаемых из природного сырья, строительными материалами фосфогипсовых отходов которые дали положительный результат. Происходит расширение сырьевой базы промышленности строительных материалов, увеличивается номенклатура строительных материалов и изделий осуществляется защита окружающей среды за счёт ликвидации отвалов, экономятся топливно-энергетические ресурсы.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ I.

1. Проведен анализ по вопросам утилизации промышленных отходов для производство строительных материалов и изделий. Выявлено, что на сегодня использование промышленных отходов для строительной индустрии составляет меньше 20% ежегодного объема их образования.

Промышленные отходы разрешают уменьшить материалоемкость производства строительных материалов и изделий, улучшить качества и уменьшить себестоимость продукции. При их использования учитываются район создания отходов или месторождения местных материалов. Вид, объем качественные показатели, доступность добычи, состояния транспортных коммуникаций и т.п.

2. Фосфогипс – многотоннажный отход производство фосфорной кислоты в настоящее время используется для производства простых и сложных минеральных удобрений, а также для производства цементной промышленности в качестве для регулирования сроков схватывания вяжущего материала. Утилизация фосфогипсовых отходов решают две основные задачи:

-во первых использование фосфогипсовых отходов химического производства для производства строительных материалов и изделий решают вопросы обогащение и развитие сырьевой базы строительных материалов и изделий;

-во вторых утилизация промышленных отходов в частности фосфогипса отход производства фосфорной кислоты освобождает полезные площади занимаемы отвалами отходов производства, что одновременно улучшает экологические вопросы региона.

Однако использование фосфогипса для производства строительных материалов и изделий требует проведение научно-исследовательских работ по использованию фосфогипса с улучшенными свойствами.

3.Эффективным способом улучшения реологических и физико механических свойств фосфогипсовых композиций является улучшение

физико-химических свойств фосфогипса путем активации поверхности его частиц поверхностно-активными веществами.

II. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Характеристика использованных материалов

В качестве основного материала для исследований использовали фосфогипс-отход производства минеральных удобрений Алмалыкского химического завода. Отбор проб фосфогипса производили в 5-ти местах отвалов завода.



Рис №1. Отбор проб фосфогипса для исследований из отвалов Алмалыкского химзавода.

Фосфогипс Алмалыкского химзавода представляет собой легкокомкующийся материал серого цвета с шелковым блеском. Обладает специфическим запахом, сложение рыхлое, текстура беспорядочная, структура мономинеральная. Малоувлажненный материал представлен комками, слагающимися в рыхлую массу, с межкомковыми пустотами. Химический состав фосфогипса отобранных 5-ти проб представлен в таблице №1.

Химический состав фосфогипса, отход производства минеральных удобрений Алмалыкского химического завода, %

Табл №1

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п 500 ^o C	P ₂ O ₅ водорастворимый
10,10	0,70	0,84	34,77	Сл.	41,25	1,32	0,4	0,3	7,88	0,48
13,7	0,60	0,73	31,3	Сл	44,36	2,00	0,25	0,14	6,50	0,95
10,20	0,81	0,30	33,16	0,44	46,20	1,88	0,15	0,17	6,80	0,68
10,39	0,75	0,59	33,56	0,25	48,0	1,04	0,16	0,17	5,00	0,36
11,01	0,64	0,48	32,5	0,32	46,9	1,2	0,20	0,15	4,70	0,43

Для активизации поверхности частиц фосфогипса использовали минеральная добавка - барханный песок Турткульского района Каракалпакстана.

Для выявления вредных примесей в барханном песке был произведен химический анализ. Данные химического анализа представлены в таблице №2.

Химический состав барханного песка, %

Табл №2

Материал	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	SO ₃	+H ₂ O	+H ₂ O	п.п.п.	Сумма
Барханный песок	67,74	2,51	1,08	0,54	0,08	сл	9,6	7,56	0,50	2,16	1,72	5,24	0	0,12	-	0,64	99,49

Анализ химического состава барханного песка свидетельствует о практическом отсутствие вредных примесей (сернистые и сернокислые соединения органические компоненты), в то же время наличие таких окислов как SiO₂, Al₂O₃ могут принять активное участие при твердении вяжущего материала. При изучении характеристик свойств барханного песка, установлено, что содержание пылевидных и глинистых частиц находится допустимых пределах. (Таблица №3).

Характеристика свойств барханного песка.

Табл №3

Материал	Насыпная плотность кг/м ³	Плотность кг/м ³	Пустотность %	Водопоглощение % по массе	Содержание пылевидных и глинистых частиц % по массе	Содержание глины в комках % по массе	Содержание глинистых частиц (метод набухания)	Содержание зерен размером свыше 5мм	Содержание зерен размером свыше 10 мм, % по массе	Марка по прочности	Содержание постаренных и органических примесей
Барханный песок	1465	2,5	42,3	1,4	1,0	нет	0,94	-	-	-	-

При изучении зернового состава барханного песка методами просеивания на стандартных ситах установлено, что модуль крупности барханного песка составляет 0,83 который относится к группе очень мелкие пески. (табл № 3,4)

Характеристика зернового состава барханного песка Турткульского района Каракалпакстана.

Табл №4

Материал	Размеры отверстий контрольных сит, мм						Проходить через сито 0,14 мм	Сумма	Модуль крупности Мк
	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14			
	Полные остатки на контрольных ситах, % по массе						16,5	99,8	0,83
Барханный песок	0	0	0	5,3	12,1	65,9			

Минералогический состав барханного песка, %

Табл №5

Материал	Кварц	Полевой шпат	Обломочные породы	Хлорит	Биотит	Роговая обманка	Сумма
Барханный песок	59,0	35,88	1,89	1,3	Ед	1,50	100

2.2. Методы исследований при проведении экспериментальных исследований.

При проведении экспериментальных работ использовались стандартные методики исследований. [6,7,9,46]

Модуль крупности барханного песка определяли методом просеивания через набор сит размерами: 5; 2,5; 1,25; 0,63; 0,315; 0,14:мм. Объемно насыпной массы определяли методом мерного цилиндра. (Рис. №2)



Рис. №2 Определение объемно насыпной массы барханного песка методом мерного цилиндра.

Водопотребность фосфогипса определяли (нормальная густота гипсового теста) на приборе Суттарда.

Тонкость помола фосфогипса определяли методом просеивания на сите №02.

Удельную поверхность фосфогипса определяли на приборе ПСХ -4.

Для определения сроков схватывания фосфогипса определяют начало и конец схватывания. Эти данные имеют большое практическое значение, так как в начале схватывания фосфогипсовое тесто, раствор из фосфогипса нельзя укладывать в форму или наносить на оштукатуриваемую поверхность. Особенно это недопустимо после конца схватывания. Для определения сроков схватывания используют стандартный прибор Вика с иглой.

Начало схватывания характеризуется промежутком времени от начала за твердения фосфогипса с водой до того момента, когда игла при опускании первый раз не дошла до стекла.

Концом схватывания считают промежуток времени от начала затвердения до момента, когда игла погружается в фосфогипсовое теста не более чем на 0,5мм. Сушку фосфогипсовых отходов производили на сушильных шкафах при температурах 100ос, 150ос, 200ос, и 250ос до постоянного веса.

Помол фосфогипсовых отходов производили в шаровых мельницах, помол фосфогипса с минеральной добавкой производили выбромельницах.

Рис. №3

Прочность затвердевшего теста характеризуется пределом прочности при сжатии и изгибе. В соответствии с указанием ГОСТ, предел прочности при сжатии фосфогипсовых (гипсовых) вяжущих и камня на основе гипса следует определить на половинках образцов балочек в возрасте 1,5ч.

Для определения прочностных характеристик фосфогипса изготавливают балочки размерами 4x4x16 см путем заливки фосфогипсового теста нормальной густоты в специальные форма. Испытание фосфогипсового камня на изгиб проводят по требованиям ГОСТа на приборе МИ-100,. Предел прочности вычисляют точно до 0,1МПа, как среднее арифметическое значение результатов испытаний трех образцов. После определения прочности при изгибы половинки образцов балочек испытывают на прочность при сжатии.



а)

б)

Рис. №3. Помол фосфогипса;

а) помол фосфогипса без добавки в шаровой мельнице.

б) помол фосфогипса с добавкой в вибромельнице.

III. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОСФОГИПСОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С МОДИФИКАЦИЙ ИХ СОСТАВА С МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ.

3.1. Сушка фосфогипса в различных режимах сушки.

Процесс сушки строительных материалов – это процесс удаления влаги из материалов путем ее испарения. Данный процесс сопровождается изменением объема, потери массы и усадкой. В процессе сушки материала из него удаляется физико-механических и физико-химических связываемая влага. В сушильной установке материал взаимодействует с сушильным агентом (нагретый воздух) – теплоносителем. Температура сушильного агента должна быть выше, чем температура материала. Требования к повышенной температуре сушильного агента объясняется увеличением возможностей сушильного агента к ассимиляции влаги от материалу. При этом очень важно выбор оптимального режима сушки, который характеризуется температурой и длительности сушки.

Одним из методов активизации поверхностей частиц фосфогипса является сушка, так как влажность сырца из отвалов составляет примерно 20-40%..

Сушку сырца фосфогипса производили в сушильном шкафу. Для обеспечения равномерной сушки по всему объему слой фосфогипса выбрали не более 25мм.

Для выявления оптимального режима, сушку производили при температурах 100°, 150°, 200° и 250°С. Длительность сушки выбрали соответственно 7,5,4 и 3 часа. Зависимость потери массы фосфогипса от изменения температуру и длительности сушки приведены на рисунках №4,5,6... Из рисунков видно, что оптимальный режим сушки происходит при температуре 200°С и длительность 4 часа. Данный режим сушки если сопоставит с технологией производства гипсовых вяжущих на основе

гипсового камня и гипсоварочных котлах, то температура варки составляет 170-200° С.

Оптимальный режим сушки фосфогипса при температурах 170-200° С объясняется тем, что свыше температуре 100°С двухводный гипс из состава фосфогипса постепенно начинает превращаться в полуводного сульфата кальция. Интенсивность образования полуводного гипса резко возрастает при температурах 180-200°С образование полуводного сульфата достигает к максимуму. Дальнейшие повышения температуры сушки обжиг до обжиг 700°С и выше приводит к образованию безводного сульфата кальция – ангидрида.

Проведенные экспериментальные исследований показывают, что температура сушки на водопотребность высушенного до постоянного веса фосфогипса практически не влияет. Анализом проведенных опытов установлено, что на водопотребность фосфогипса влияют насыпная плотность, тонкость помола и удельная поверхность.

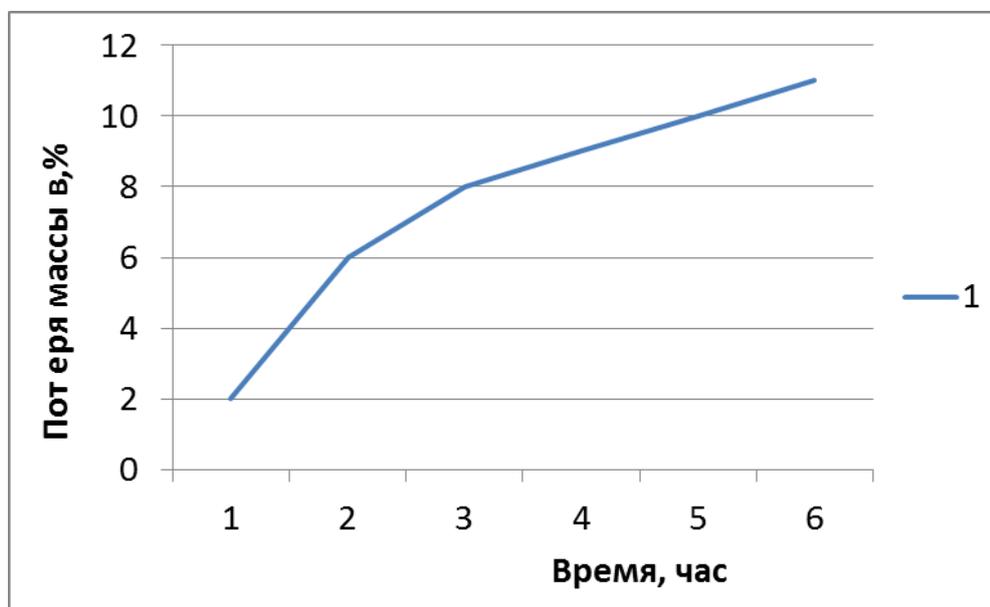


Рис 4. Зависимость потери массы в процессе сушки фосфогипса при температуре 100°С.

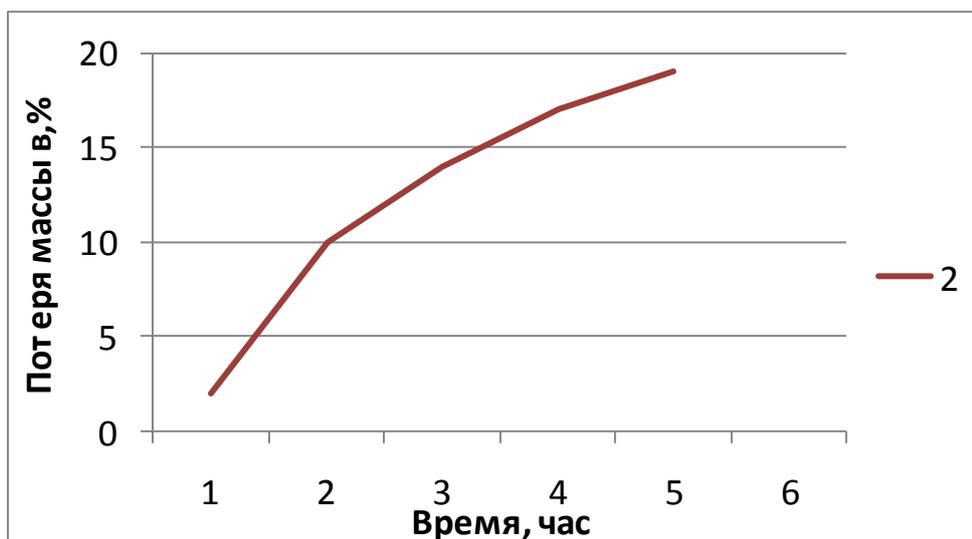


Рис 5. Зависимость потери массы в процессе сушки фосфогипса при температуре 150°C

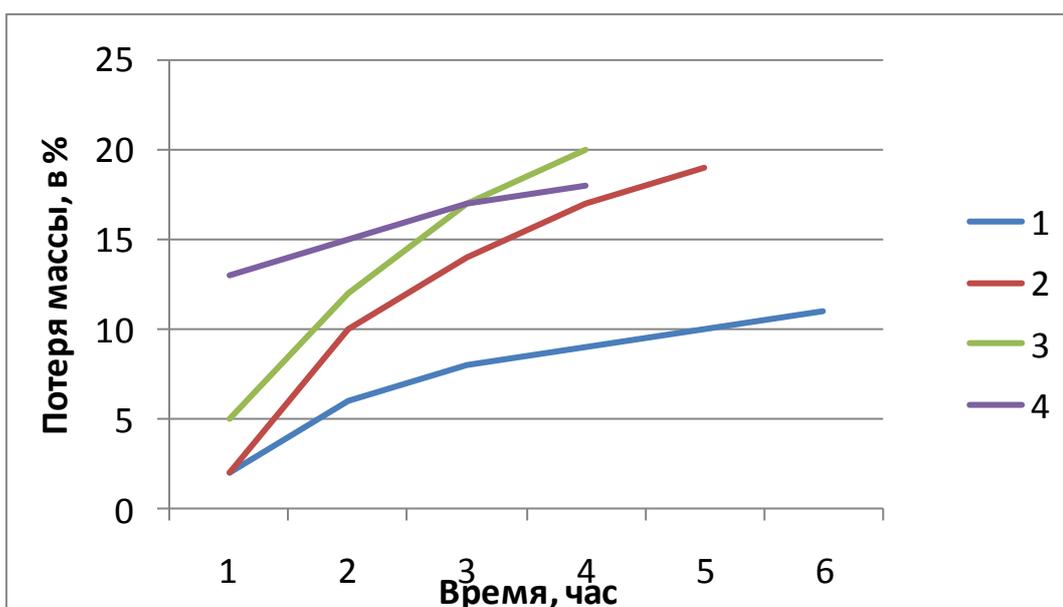


Рис 6. Зависимость потери массы в процессе сушки фосфогипса при различных температурах. 1,2,3,4- сушки при 100°,150°,200°,250° соответственно.

3.2. Помол фосфогипса в различных режимах помола.

Основные свойства фосфогипса, в том числе активность, скорость твердения и др., определяются не только химическим и минералогическим свойствам фосфогипса и размерами частиц составляющих вяжущего, но и большой степени тонкости помола материала, его гранулометрическим составом и формой частичек порошка.

Тонкость помола фосфогипса характеризуется обычно остатками на ситах с размерами ячеек в свету 0,2 и 0,08мм, а также удельной поверхностью порошка, определяемой на приборах В.В. Товарова Т-3 или ПСХ. В этих приборах при точно установленных условиях определяют воздухопроницаемость порошка, а затем по показателям проницаемости и пористости рассчитывают удельной поверхность. Если остаток на сите № 0,08 составляет 5-8% (по массе) или 2-4%, то удельная поверхность приблизительно соответствует 2500-3000 и 3500-4500см²/г. [6,7,9]

С увеличением тонкость и помола повышается прочность и скорость твердения, но до определенного предела. После достижения удельной поверхности более 5000 см²/г основные свойства фосфогипса ухудшаются.

Измельчение материалов в порошок осуществляются операциями помола в различных помольных агрегатах: в шаровых, стержневых трубных мельницах, шахтных, вибрационных, струйных и других мельницах.

Назначение процесса помола - увлечение поверхности материала с целью повышения его реакционной способности, достижение требуемых физико-технических свойств, характеризующихся определенной удельной поверхности материала.

Все существующие типы шаровых и трубных мельниц классифицируются по принципу работы (мельницы периодического действия, мельницы непрерывного действия), по способу помола (сухой помол и мокрый помол), по конструкции и форме барабана (мельницы цилиндрические, конические и др) , по способу загрузки разгрузки и т.д.

Для наших научных исследований использовали шаровую мельницу периодического действия барабанного типа марки МБЛ (мельница барабанная лабораторная) и лабораторная выбромельница.

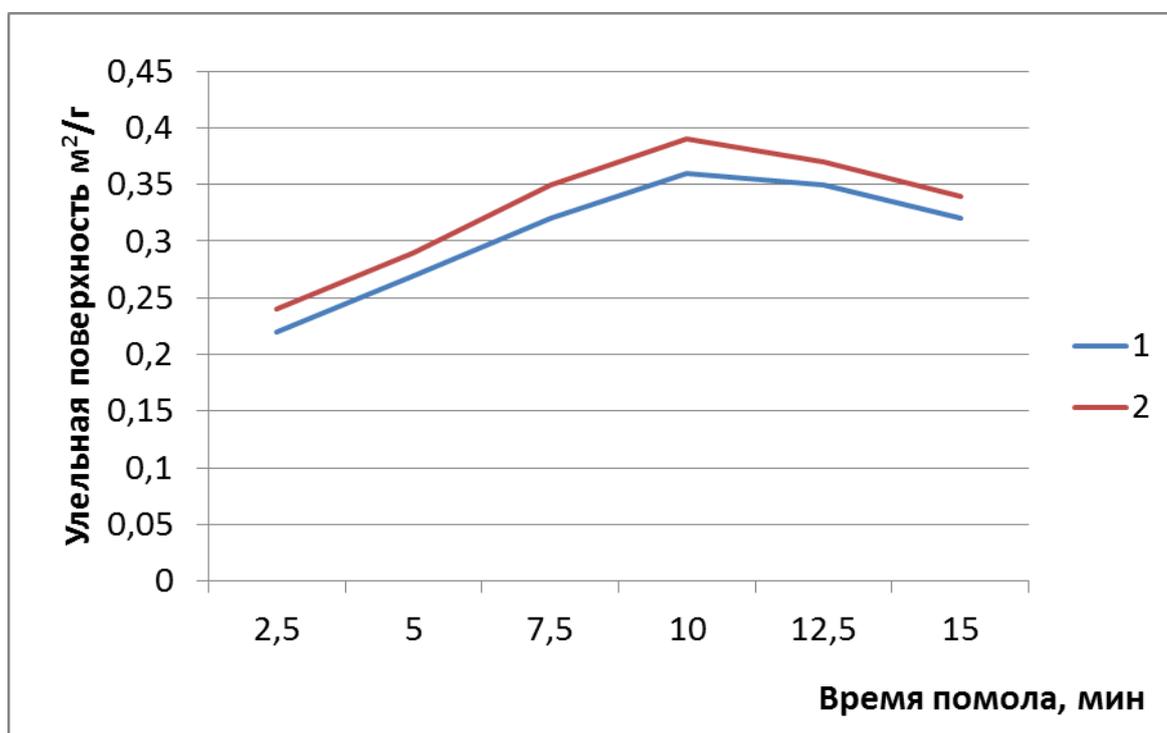


Рис 7. Зависимость удельной поверхности фосфогипса от времени помола

1- Помол без добавки; 2- помол с добавкой барханного песка.

Одним из основных технологических операций активизации фосфогипса является помол после сушки. Следует отметить, что необходимая насыпная плотность, тонкость помола и удельная поверхность достигается при достаточно качественном, вечном помоле сырца. Получение требуемых качественных показателей выше указанных свойств достигалось помолом фосфогипса в вибрационной мельнице.

Для получения оптимальных показателей удельной поверхности и тонкости помола фосфогипса помол осуществляли в вибрационной мельнице с шагом 2,5 мин, соответственно 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5 мин.

Исследование времени активации фосфогипса в вибрационной мельнице показало, что наибольшая удельная поверхность фосфогипса достигается при помоле в течении 10-12,5 мин.(Рис №7)

При дальнейшем продолжении помола удельная поверхность фосфогипса снижается.

3.3. Изучение химического, минерального состава барханных песков и введение в состав фосфогипсовых композиций барханных песков в различных дозах.

По результатам исследования химического и минералогического состава барханных песков выявлено, что вредных примесей органического и химического происхождения в составе песков практически отсутствуют. Наличие вредных примесей выше допустимых норм могли бы отрицательно влиять на свойства песков используемых в качестве минеральных добавок для фосфогипсовых композиций.

При изучении химического состава барханных песков выявлено, что наряду инертных химических компонентов в составе присутствуют активные окислы SiO_2 и Al_2O_3 . Эти компоненты могут принять активное участие при твердение получаемого вяжущего материала. Особенно данный эффект увеличивается при совместном помоле барханных песков с фосфогипсом при активации поверхности частиц песков в выбромельнице.

Для изучения влияния минеральных добавок на свойства фосфогипсовых композиции были исследованы составы с добавкой барханных песков 5, 10, 15, 20, 30, 40% от массы фосфогипса.

Перед введением барханных песков в состав фосфогипсовых композиций окончательно изучен минералогический состав и наличие вредных примесей, после чего составлены технологические схемы введения минеральных добавок в различных дозах.

По выбранной технологической схеме в начале производили помол фосфогипса после сушки без добавки в течении 10-12,5 мин. После чего отдельной совместный помол фосфогипса с введением барханных песков различных дозах.

Анализ полученных результатов после испытания показывают, что с увеличением удельной поверхности фосфогипса увеличивается насыпная плотность материала. Также увеличением тонкости помола уменьшается

водопотребность фосфогипса. При сравнении результатов анализа содержание барханных песков в составе композиций выявлено, что оптимальные результаты получены при содержании барханных песков в количестве 20-25% (Таблица №7)

3.4. Исследование физических свойств фосфогипсовых композиций с минеральной добавкой.

В последние годы всё более широкое применение получают вяжущие материалы с улучшениями физико – химическими составами. Одним из эффективных технологических приемов получения фосфогипса с улучшениями свойствами, является активация поверхности частиц, то есть направленное изменение комплекса их физических и механических свойств путем помола, сушки и введением поверхностно – активными веществами органического или минерального происхождения.[1,11,16,26]

В наших исследованиях для изменения физических свойств фосфогипса использовали метод активации совместный помол фосфогипса с барханным песком. Анализ полученных результатов показывают что, температура и продолжительность сушки не изменяют физические свойства фосфогипса. Помол по выбранному оптимальному режиму влияет на физические свойства фосфогипса.

В частности водопотребность фосфогипса снижается пропорционально увеличением насыпной плотности, тонкость помола, удельной поверхности. Также увеличение удельной поверхности фосфогипса приводит к уменьшению сроков схватывания. (Таблица №6,7)

Основные свойства фосфогипса

Таблица №6

№ п/п	Продолжительность помола, мин	Тонкость помола, %	Насыпная плотность, г/см ³	Сроки схватывания, мин		Водопотребность, %	Удельная поверхность м ² /г
				Начало	Конец		
1	2,5	21-25	0,92	6	20	65	0,24
2	5	28-29	0,86	4,5	18	70	0,26
3	7,5	27-28	0,77	4,0	16	70	0,29
4	10	23-25	0,74	3,0	14	70	0,29
5	12,5	20-22	0,72	2,0	12	62	0,32
6	15	30	0,70	1,5	10	63	0,28
7	17,5	32	0,71	1,5	11	61	0,26

Основные свойства фосфогипса с барханным песком.

Таблица №7

№ п/п	Барханный песок, %	Тонкость помола, %	Насыпная плотность, г/см ³	Сроки схватывания, мин		Водопотребность, %	Удельная поверхность м ² /г
				Начало	Конец		
1	5	25	0,95	5,0	19	65	0,24
2	10	27	0,93	4,5	18	60	0,26
3	15	23-25	0,93	4,0	17	64	0,31
4	20	20-22	0,90	3,5	15	63	0,32
5	30	27-28	0,89	2,5	12	62	0,30
6	40	24-25	0,90	2,5	11	62	0,28

3.5 Исследование механических свойств фосфогипсовых композиций с введением барханных песков.

Наиболее важным показателем механических свойств фосфогипса является его сопротивление сжатию или предел прочности при изгибе.

Прочность – это свойство материала сопротивляться разрушению от действия внутренних напряжений, возникающих в результате нагрузки или других факторов

При действии внешней нагрузки в фосфогипсе возникает сложное напряженное состояние с деформациями различного характера. Даже при наиболее простом случае нагружения – одноосном сжатии – фосфогипс потерпевает наряду с деформациями сжатия также деформации поперечного расширения, направление перпендикулярно действию снимающих сил.

Прочность затвердевшего фосфогипса характеризуется пределом прочности при сжатии и изгибе. В соответствии с указанием ГОСТа предел прочности фосфогипса при сжатии следует определить на половинках образцов – балочек в возрасте 1,5 час.

После определения предела прочности при изгибе половинки образцов – балочек испытывают на прочность при сжатии. Балочки изготавливают размером 4x4x16см путем заливки фосфогипсового теста нормальной густоты в специальные формы.

Через 1 час начало затвердевания фосфогипсового теста образцы вынимают из форм и проверяют правильность граней, прилегающих к плитам пресса, которые должны строго параллельны. Отклонение граней от плоскости более чем на 0,5мм не допускается. Образцы с дефектами к испытанию непригодны.

Испытание фосфогипсового камня на изгиб проводят по требованиям ГОСТа на прибор МИ-100 на те образцах балочек через 1,5 час от начала

затворения. Предел прочности вычисляют с точностью до 0,1 МПа, как среднее арифметическое значение результатов испытаний трех образцов.

Известно что наиболее эффективным способом физико – химической активации фосфогипса является их совместный помол с поверхностно-активными веществами минерального или органического происхождения.

Нами переведены исследования по изучению процесса помола фосфогипса в присутствии барханного песка.

Оптимизации расхода активирующих барханных песков проводили по показателями пределу прочности при сжатии и при изгибе фосфогипсовых образцов. Количество барханных песков варьировали в пределах 0.....40% по массе фосфогипса , с шагом 5%.

Активацию поверхности фосфогипса производили следующим образом: предварительно высушенный при температуре 200 ± 5 фосфогипс помешали в шаровую мельницу вибрационного действия затем вводили баранный песок и размалывали в течении 12,5 мин.

Зависимость прочности при сжатии и при изгибе фосфогипсовых композиций от вида и расхода барханных песков приведены на 10,11 рис.

Результате исследований свидетельствуют, что активация поверхности частиц фосфогипса повышений прочность на 10-15%. Из рисунки №11 видно что, оптимальный расход барханного песка составляет 20% от массы фосфогипса. Увеличение расхода барханных песков приводит к ухудшению физико-механических свойств фосфогипсовых композиций.

Исследования прочностных свойств фосфогипса высушенного при различных температурах (8,9 таблица) показывает, что оптимальной является температура сушки $200\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Характерно, что при сравнении прочностных характеристика фосфогипсовых композиций с добавкой барханного песка и без добавки, (Рис8,9,10,11) установлено, что минеральная добавка положительно влияет на физико-механическая свойства фосфогипсовых композиций. По

результатам проведенных экспериментальных исследований выявлено, что введение в состав фосфогипса барханных песков в оптимальных дозах улучшает свойств предел прочности при изгибе. Положительные результаты получены при введении барханных песков в количестве 20% от массы фосфогипса. (Рис10)

Зависимость основных свойств фосфогипса (после помола) от температуры сушки.

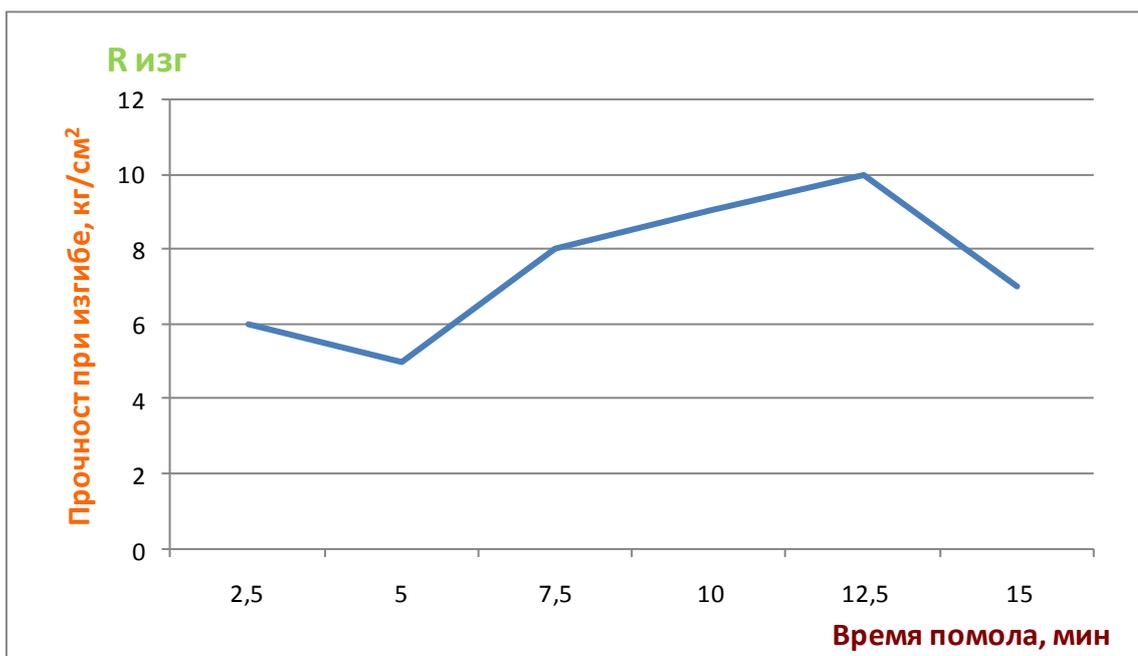
Таблица №8

№ п/п	Температура сушки	Прочность, кг/см ²		Сроки схватывания (мин)	
		При сжатии	При изгибе	начало	Конец
1	100 ⁰ С	15-18	2,1	8-10	24-25
2	150 ⁰ С	30-32	4,5	8-9	19-22
3	200 ⁰ С	37-39	7-7,5	6-6,5	18-20
4	250 ⁰ С	28-30	6-6,5	7-7,5	22-24

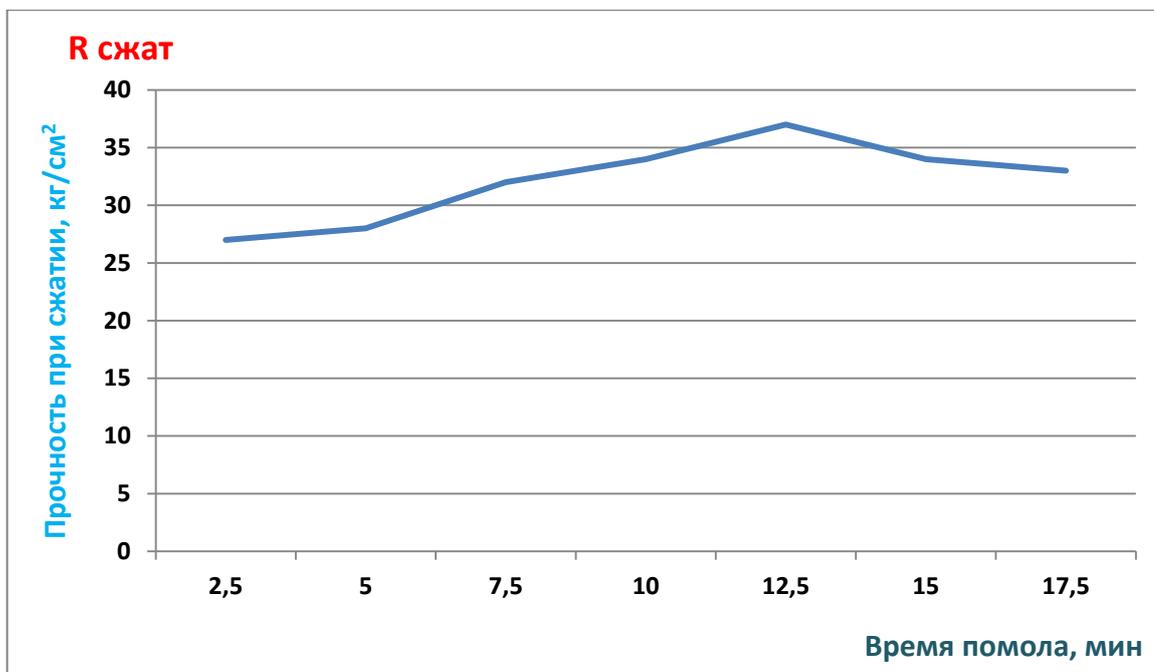
Свойства активированного фосфогипса с барханным песком.

Таблица №9

№ п/п	Вид фосфогипса	Содержание барханного песка, %	Прочность, кг/см ²		Водопотребность по массе, %
			При сжатии	При изгибе	
1	Контрольный	-	37	7	70
2	Активированный				
	-барханный песок	5	35	6,2	65
	-барханный песок	10	45	9	60
	-барханный песок	20	55	10	63
	-барханный песок	30	52	8	65
	-барханный песок	40	43	7,9	64



**Рис.№8. Зависимость прочности при изгибе фосфогипса от длительности помола
(Фосфогипс без добавки)**



Рис№9. Зависимость прочности при сжатии фосфогипса от длительности помола

(Фосфогипс без добавки)

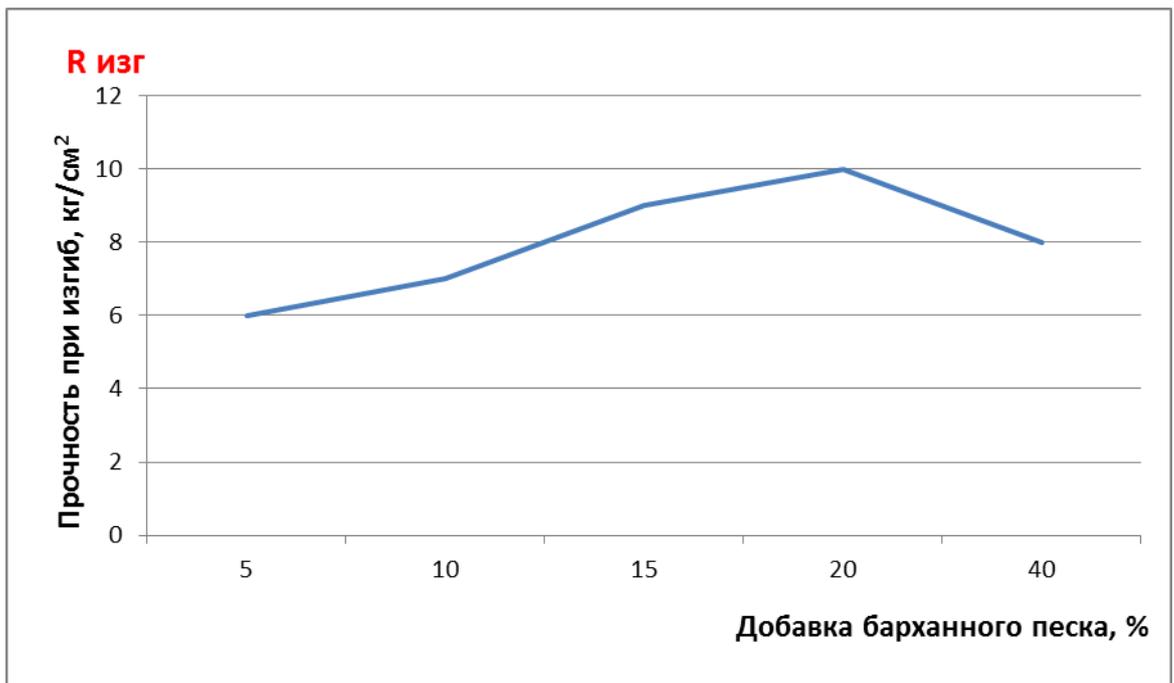
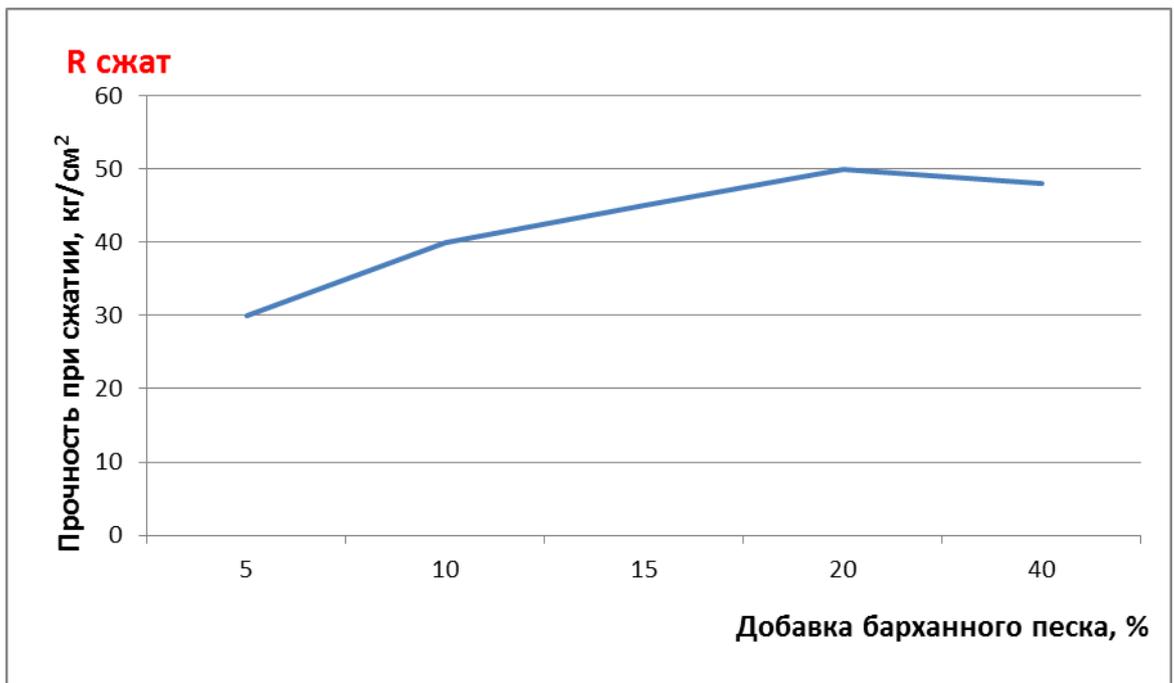


Рис.№10. Зависимость прочности при изгиб фосфогипса от содержание барханного песка.



Рис№11. Зависимость прочности при сжатии фосфогипса от содержание барханного песка.

3.6. Выбор оптимального состава фосфогипсовых композиций с минеральными добавками.

Проведенные научно-исследовательские и экспериментальные работы показывают, что для улучшения физико-механических свойств фосфогипсовых композиций влияют многие факторы, но в основном для активации влияют технологические операции по сушке и совместного помола фосфогипса с поверхностно-активными веществами. Первым фактором оптимизации состава фосфогипсовых композиций является сушка при различных температурах.

В наших исследованиях для определения оптимальной температуры сушки, сушку проводили при температурах 100, 150, 200, и 250⁰С.

Результаты проведенных исследования показали, что высушенный при температуре 100-150⁰С фосфогипс схватывается медленно и имеет низкие показатели прочностных показателей при сжатии и при изгибе.

Фосфогипс высушенный при температуре 220-250⁰С имеет низкие прочностные характеристики и малые сроки схватывания а также происходит скомкование частиц фосфогипса. Оптимальной температурой сушки является температура 200±5⁰С до остаточной влажности не более 1%. При этом фосфогипс достигает самых высоких показателей физико-механических свойств.

Вторым основным фактором оптимизации состава фосфогипсовых композиций является совместный помол фосфогипса с поверхностно-активными веществами. Активация фосфогипса производится в шаровых мельницах вибрационного действия. Для этого высушенный фосфогипс до постоянного веса помещают в шаровую мельницу.

После чего вводят минеральную добавку – барханный песок содержанием 5, 10, 20, 30, 40% от массы фосфогипса и производят помол до получения порошка оптимальной удельной поверхности.

Помол осуществляется в шаровой мельнице вибрационная действия продолжительностью от 0.....17,5мин с шагом 2,5 мин. Исследование времени активации фосфогипса в вибрационной мельнице показало, что поверхностно-активные вещества (барханный песок) положительно влияет на свойства фосфогипса.

Анализ результатов показывают что, наибольшая удельная поверхность фосфогипс достигается при помолу в течении 10-12,5мин. При дальнейшем продолжении помолу удельная поверхность снижается, происходит скомкования частиц фосфогипса.

Введения барханных песков снижает время помола, при незначительном повышении удельной поверхности.

При исследовании влияние процесса сушки и совместного помола фосфогипса на физико-механических свойств композиций, выявлено, что температура сушки влияет на механические свойства фосфогипсовых композиций. Положительные результаты по улучшению механических свойств получены при температурах $200 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Анализ результатов совместного помола фосфогипса с барханным песком в различных дозах показывают, что оптимальная доза введения барханных песков составляет в количестве 20% от массы фосфогипса. При этом оптимальная длительность помола составляет 12,5мин.

Следует отметить, что необходимая насыпная плотность, получена благодаря помолу фосфогипса в шаровой мельнице вибрационного действия.

Установлено, что основные физико-механические свойства активизированного фосфогипса превосходят контрольные. Технология активации фосфогипса с барханным песком способствуют повышению сроков схватывания вяжущих свойств фосфогипса. При этом активация поверхности частиц фосфогипса с барханным песком сокращается продолжительность помола а также уменьшается свойства водопотребности фосфогипса.

Обобщая результатов проведенных экспериментальных исследований по выявлению выбора оптимального состава фосфогипсовых композиций с добавлением барханного песка, установлено, что после оптимизации составов выбрали состав со следующими показателями:

-фосфогипс высушенного при температуре $200 \pm 5^{\circ}\text{C}$ до постоянного веса с остаточной влажностью до 1%.

-фосфогипсовый композиционный материал полученный совместным помолом фосфогипса с добавлением барханного песка в количестве 20% от массы фосфогипса.

-установлено продолжительность совместного помола фосфогипса с барханным песком в выбромельнице 12,5 мин.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ III.

1. Установлено, что процесс сушки фосфогипса влияет на образование полуводного гипса. Сушка при температурах при 150°C не приводят к желательным результатам.

Увеличение температуры сушки до 200°C обеспечивают образованию максимального количества полуводного гипса. При этом уровень вяжущих свойств фосфогипса проявляется до требуемого.

2. Исследование влияние процесса помола на свойства фосфогипса показало, что помол фосфогипса в обычных шаровых мельницах барабанного типа не обеспечивает полностью изменение свойств композиции. Изменение физических и механических свойств обеспечивается при помоле в шаровых мельницах вибрационного действия.

На изменение физико-механических свойств фосфогипса также влияет продолжительность помола. Помол фосфогипса до 10 мин не обеспечивает требуемое показателем тонкости помола и удельную поверхность, также при увеличении продолжительности помола более 12,5 мин происходит скомкование частиц фосфогипса.

Анализ проведенных экспериментов на влияние времени активации на свойства фосфогипса показало, что наибольшая удельная поверхность фосфогипса достигается при помоле в течении 10-12,5 мин.

3. Введение в состав фосфогипса барханных песков в различных дозах и совместный помол их положительно влияет на физико-механических свойств фосфогипсовых композиций. Оптимизация введение барханных песков в состав фосфогипса показало, что содержание в количестве 20% от массы фосфогипса обеспечивает высокие показатели изменения свойств.

4. Анализ полученных результатов по изучению физических свойств активизированного фосфогипса показывает, что сушка не влияет на физические свойства, а помол положительно влияет на физические

свойства фосфогипса. При этом водопотребность снижается, с увеличением удельной поверхности фосфогипса уменьшаются сроки схватывания.

5. Результатами исследования на изучение изменение механических свойств фосфогипса, установлено, что активация поверхности частиц с совместным помолом барханного песка при оптимальных дозах, увеличивает прочностных характеристики при сжатии и пр и изгибе на 10-15%.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.

1. Аналитический обзор проведенных научно-исследовательских работ по утилизации промышленных отходов для производство строительных материалов и изделий доказывают, что объем научно-исследовательские работы достаточно, но не все научно-исследовательских работ находят практическое применение. По этой причине в настоящее время из числа промышленных отходов для производство строительных материалов и изделий используется около 20% всего объема.

2. Одним из доступных промышленных отходов является фосфогипс – отход производства фосфорной кислоты, который используется в производства минеральных удобрений, для производства цементной промышленности и других. Использование фосфогипса в промышленности строительных материалов и изделий расширяет сырьевую базу, одновременно решением экологического вопроса. Однако использование фосфогипсовых отходов для производство строительных материалов и изделий требует модификации, активации поверхности частиц химическими, механическими и другими способами.

Одним из способов улучшения реологических и физико-механических свойств фосфогипса является активации поверхности частиц поверхностно-активными веществами.

3. Установлено, что технология активация фосфогипса включает операции по сушке и помолу совместно с поверхностно-активными веществами. В качестве модификатора использовали барханный песок Турткульского района Каракалпакстана.

Получены положительные результаты при сушки фосфогипса в различных температурных режимах и оптимальным режимам сушки при котором обеспечиваются высокие показатели свойств принять $200\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Выявлено, что совместный помол фосфогипса с барханным песком улучшает физико-механические свойства фосфогипсовых композиций.

Проведенными испытаниями установлено, что содержание барханного песка в количестве 20% от массы фосфогипса является оптимальным при котором обеспечиваются ожидаемые результаты исследования.

4. Установлено, что активация поверхности частиц фосфогипса существенно влияет на физические свойства. Из технологических операций активаций фосфогипса процесс сушки практически не влияет на физические свойства, однако сушка обеспечивает переход двуводного гипса к полуводному гипсу. Основным фактором влияющим физическим свойствам является помол фосфогипса.

При оптимальном режиме помола достигаются высокие показатели тонкости помола, насыпной плотности и высокая удельной поверхность. Результатами исследований влияние длительности помола на физико-техническая свойства фосфогипса, установлено, что продолжительность помола в течении 10-12,5 мин являются оптимальном временем продолжительности помола.

5. Выявлено, что активация поверхности частиц фосфогипса с поверхностно-активными веществами – барханным песком в оптимальных дозах (20% от массы фосфогипса) способствует улучшению механических свойств получаемого материала. В частности активация поверхности частиц с барханным песком увеличивает прочностных характеристик фосфогипса при сжатии и при изгибе на 10-15%.

Приложения

Список использованной литературы/

1. Доклад на заседание Кабинета Министров Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова.
2. Каримов И.А. «Узбекистан устремленный в XXI век»; Т. Узбекистан 1998г.
3. Каримов И.А. Ну пути к справедливому обществу «Узбекистан устремленный в XXI век»; Т. Узбекистан 1999г.
4. Абрамсон Д.А. Поверхностно активные вещества. Справочник. Л; Химия-1979-376стр.
5. Ахмедов М.А, Атакузиев Т.А. Фосфогипс. Исследование и применение. Ташкент. Фан. 1980. 9-10стр.
6. Фатхуллаев Э, Джалилов А.Т, Минскер К.С, Марын А.П «Комплексное использование вторичных ресурсов продуктов переработки хлопчатника при получении полимерных материалов» Ташкент, Фан. 1988, 144стр.
7. Бутт Ю.М, Сычев М.М, Тимашев В.В «Химическая технология вяжущих материалов» М, Стройиздат 1980. 126стр.
8. Волженский А.В, Ферроиская А.В... «Гипсовые вяжущие и изделия» М, Стройиздат, 123стр.
9. Воробев В.А. Лабораторный практикум по общему курсу строительных материалов М. «Высшая школа», 1978, 125стр.
10. Самигов Н.А, Арслонов И.К, «Бино ва иншоатларнинг техник холатини замонавий усулда тадқиқ этиш», Тошкент 2006, 67 бет.
11. Самигов Н.А «Бино ва иншоатларни таъминлаш материалшунослиги» Тошкент, 2008, 89 бет.
12. Попов Л.Н. «Курилиш материаллари ва деталларидан лаборатория ишлари» тошкент, Укитувчи 1992, 201бет.
13. Арипов Э.А. «Природные минеральные сорбенты их активирование модифицирование» Ташкент, Фан 1970, 246стр.

14. Ковалев Я.Н. «Активационно-технологическая механика дорожного асфальтабетона» Минск, высшая школа, 1990,168стр.
15. Самигов Н.А, Мавлянов Н.Х. «Карбомидные композиты с кварцевым накопителем.» -в книге «использование промышленных отходов для строительных конструкций и материалов» -Саранск 1988-87стр.
16. Хигерович М.И, Бацер В.Е «Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов » -М.Стройиздат, 1979, 106стр.
17. Шехтер Ю.Н, Крайн С.Е, Тетерина Л.Н «маслорастворимые поверхностно-активные вещества» М.Химия, 1978,282стр.
18. Мавлянов Н.Х. «Карбомидный полимербетон с активированными кварцевыми наполнителями» Автореферат . дис. к.т.н Саратов, 1989, 12стр.
19. Соламатов В.И, Самигов Н.А, Мавланов Н.Х. «Карбомидные композиции с активированными наполнителями-В кН.», «применение полимерных материалов в сельском строительстве» Челябинск, 1988, стр 89-90.
20. Булуля А.Ф «Заводская технология строительных изделий на основе смол и промышленных отходов» В кН «Эффективное использование композиционных строительных материалов» Ашгабад, 1985.
21. Вектерис Б.Ю, Павлюк Г.Е, Вилкене А.К, Акалис Г.Е «использование фосфогипса в отделочных составах» В кН «Производство и применения в строительстве вяжущих и изделий на основе фосфогипса» Каунас, 1983.
22. Змагинский А.Э. Барановская. «Композиционные материалы на основе полимерных вяжущих и отходов производства» В кН «Строительные композиционные материалы на основе отходов отраслей промышленности и энергосберегающие технологии » Липецк, 1986, стр 140.

23. Иващенко Ю.Г, Хамянов И.В, Машкин В.И «Наполнители ксм из твердых отходов из химических и металлургических производств» В кН «Структурообразование, технология и свойства композиционный строительных материалов и конструкций » Саранск, 1990.
24. Комар Ю.А «Получение и исследование облицовочного материала на основе вяжущего из фосфогипса и полимерных добавок» Диссертация на искание учен. степен. ктн –М.1985, 165стр.
25. Пащенко А.А, Свидерский В.А, чирикалов И.И «модифицированной фосфогипс - активный наполнитель для пластиков » - Ж. строительный материалы и конструкции. 1985 №3.
26. ТУУз 10-108-05. Смола госсиполовая. Технические условия.
27. Подлесных В.А, Магдеев У.Х, Баранов И.М, Давидчок А.Н «Полимергипсовые декоративно - облицовочные материалы с повышенными физико-механическими свойствами» Ж. Строительный материалы. 1985. №6. Стр17.
28. Просвирии А.А, «О влиянии органических соединений на свойства гипсовых материалов» - Ж.Строительный материалы 1986, №3.
29. Ребиндер П.А «Поверхностные явления в дисперсных системах »-М.:. 1979-стр381.
30. Самигов Н.А, Мавлянов Н.Х «Карбомидные композиты с активированным кварцевым наполнителем » В кН «Использование промышленных отходов для изготовления строительных конструкций и материалов» Саранск, 1988, стр87.
31. Свещицкий А.С «Исследование структурообразование и водостойкости гипсовых изделий с местными полимерными и минеральными добавками» -Автореф. Дис. ктн- Ташкент. 1968.
32. Сведирский В.А, Чирикалов Н.Н, Мерешко Н.В, «Влияние модифицирования поверхности наполнителей строительных материалов» В кн «Композиционные строительные материалы с использованием отходов промышленности» - Пенза 1968.

33. Соломатов В.Н, Аннаев С.Г, «Влияние поверхностно-активных веществ на организацию структуры дисперсно-наполненных полиэфирных композитов» В кН «Композиционные строительные материалы с использованием отходов промышленности» - Пенза 1968. «»
34. Соломатов В.Н, Барбишев А.Н «Эффект уплотнения матрицы в полимерных композитах с дисперсным наполнителем» В кН: «Решения проблемы охраны окружающей среды путем использования отходов промышленности в композиционных материалов» - Пенза 1983.
35. Соломатов В.Н, Самигов Н.А, Мавлянов Н.Х «Карбонидные композиции с активированными наполнителями»-«применение полимерных материалов в сельском строительстве»-Челябинск, 1988 89-90стр.
36. Фосфогипс и его использование. В.В Иваницкий, П.В. Классен, А.А. Хованов и др.. -М:Химия. 1990, 224 стр.
37. Хигерович М.И, Бацер В.Е «Гидрофобно – пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов» - М: Стройиздат, 1979, 106стр.
38. Черных В.Ф, Черняков Д.И, Голикова Н.А «Влияние водоростворимых полимеров на сроки схватывания и прочность гипсовых вяжущих» _ Ж. Строительные материалы. 1990, №2.
39. Чащиев К.Ч, Хабиев Э, Сапармиев «Совершенствование составов полимерных композиционных материалов с использованием отходов промышленности» В кН «Строительных композиционные материалы на основе отходов отраслей промышленности и энергосберегающие технологии» Липецк, 1986, стр 176.
40. Штеров В.А, Григорьева А.Т «особенности экстрафизического формирования фосфогипсополимерных композиций» В кН «Производство и применение в строительстве вяжущих и изделий на основе фосфогипса» - Каунас, 1983, стр 29-30.

41. Мухамедова Д.Н «Гипсобетоны с добавками АЦФ-смола» Автореферат. Дисер. к.т.н Ташкент 1983.
42. Арипов Э.А»Природные минеральные сорбенты их активирование и модифицирование» - Ташкент. Фан, 1970. 246стр.
43. Буруля А.Ф «Композиционные материалы и конструкции из отходов химии» В кН «Эффективные технологии композиционных строительных материалов» Ашгабад 1985.
44. Буруля А.Ф «Композиционные материалы и конструкции из отходов химии» В кН «Производство и и применение композиционных материалов на основе попутных продуктов (отходов) промышленности с целью охраны окружающей среды» Пемза 1982..
45. Врублевский, Комар Ю.А, «Водостойкий фосфогипсовый материал» Ж. Известные вузов. Строительство и архитектура, 1975, №8.
46. Косимов Э.К «Курилиш ашёлари» Мехнат. Тошкент, 2004, 580 бет.
47. Самыгов Н.А, Самигова М.С «Курилиш материаллари ва буюмлари» Мехнат. Тошкент, 2004, 310 бет.
48. Отакузиев Т.А, Отакузиев Э.Т «Минерал богловчи материаллар кимёвий технологияси» «Чулпон» нашриёти Тошкент 2005, 252 бет.
49. Филимонов Б.П. «Отделочные работы. Современное материалы и новое технологии» Изд «Ассоциация строительных вузов» Москва, 2004, 173 стр.
50. Васильев, Козлов С.А и др «Мастер сухого строительства (комплект учебной документации по профессии)» ООО Кнауф сервис. Москва, 155стр.