Calley-

### САМАДОВА ГУЛИ МИРДЖОНОВНА

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ СИСТЕМ ИЗ ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТОВОГО ПЕСКА И ОТХОДОВ ХЛОПКОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

02.00.04 - физическая химия

### **АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Душанбе – 2016

Работа выполнена в лаборатории Химии гетероциклических соединений Института химии им.В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан и на кафедре Металлургии Горно-металлургического института Талжикистана.

 Научный
 Усманов
 Рахматжон - доктор
 химических
 наук,

 руководитель:
 главный научный сотрудник лаборатории химии

гетероциклических соединений Института химии им.

В.И.Никитина АН Республики Таджикистан

**Научный Назаров Холмурод Марипович -** доктор технических консультант: наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии им. В.И.Никитина АН Республики

Таджикистан

**Официальные Саидов Джамшед Хамрокулович -** доктор **оппоненты:** технических наук, и.о. профессор кафедры

«Производство материалов, технология и организация строительства» Таджикского технического

университета им. академика М.С.Осими

Бобоев Худжаназар Эшимович кандидат химических наук. зам. директора науке Государственное учреждение «Научноисследовательский институт металлургии» Государственного унитарного предприятия

«Таджикская Алюминиевая Компания»

**Ведущая** Государственное научное учреждение «Научноорганизация: исследовательский институт промышленности»

Министерства промышленности и новых технологий

B. Adjunal?

Республики Таджикистан

Защита состоится «15» июня 2016 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан **www. chemistry.tj** 

Автореферат разослан «\_\_\_\_» 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор химических наук, профессор

Абулхаев В.Д.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В производстве теплоизоляционных (TC) применяется систем широко хризотил-асбестовая полидисперсная система, которая играет, в них, роль арматуры. асбеста (стекловолокно, базальтовое Потенциальные заменители волокно, кристаллические нити) обладают значительно более высокой также являются той ипи иной В канцерогенными. полидисперсные Связывающие синтетические, так и битумные, пенопласты и пенополиамиды являются не только дефицитными и малодоступными для широкого применения в народном хозяйстве, но и одними из основных источников загрязнения окружающей среды. Одна из главных причин этого – низкая биоразлагаемость. Альтернативой в этом случае могут служить нетоксичные материалы растительного происхождения и продукты их переработки, обладающие высокой биоразлагаемостью.

В Таджикистане одно из ведущих мест занимает производство хлопка. При переработке этого ценного природного сырья получаются вторичные продукты (волокнистые дисперсные системы, ГРМ).

Кроме того, в Таджикистане разведана сырьевая база перлитообсидианов Ташкескенского месторождения, наличие промышленных запасов которого является предпосылкой организации производства вспученного перлита для различных отраслей народного хозяйства.

Для Таджикистана огромную роль играет экономия битумосвязующих дисперсных систем, завозимых в республику, за счет создания композиционного связующего из отходов масложировой промышленности — гудрона растительных масел (ГРМ) и смол газификации Фан-Ягнобского угля. Смолы газификации содержат до 20% высокомолекулярных фенольных, О-, N- и S-органических соединений, которые играют роль ингибитора окисления и коррозии.

Таким образом, рациональное использование минерального сырья и органических отходов производства и получение на их основе композиционного связующего, которое в дальнейшем может быть использовано в производстве ТС является актуальной задачей, имеющей крупное народнохозяйственное значение, как с точки зрения физической химии, экологии, так и экономии.

**Целью работы** является разработка физико-химических основ комплексного использования минеральных и органических дисперсных систем отходов для производства теплоизоляционных систем, изучение их физико-химических и эксплуатационных свойств.

В соответствии с поставленной целью были решены следующие задачи:

- -изучены химические, физико-химические характеристики минеральных и органических дисперсных систем отходов и композиционных материалов, получаемых на их основе;
- -исследованы физико-химические процессы получения ТС на основе отходов производства и вспученного перлита;
- -испытаны эксплуатационные свойства полученных ТС.

### Основные положения, выносимые на защиту:

- -физико-химические процессы и способы получения теплоизоляционных масс на основе композиционного связующего и пористых минеральных материалов для производства TC.
- -результаты исследований физико-механических, структурных характеристик и эксплуатационные свойства полученных TC.

Научная новизна работы. Показана возможность получения композиционных связующих (КС) на основе ГРМ, смол газификации Фан-Ягнобского угля, ПВА и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), полученных из вторичных продуктов переработки хлопка-сырца

Выявлены основные закономерности их структурирования, факторы, влияющие на протекание физико-химических процессов в этих системах, пути регулирования объёмномеханических свойств теплоизоляционных систем на основе вторичных ресурсов производства и продуктов их переработки.

Разработаны физико-химические аспекты получения композиционных связующих на основе ГРМ, битума и структурообразующих добавок из местного минерального сырья и определены перспективные области их применения.

Установлена возможность использования композиционных связующих на основе вторичных ресурсов производства и продуктов их переработки в производстве теплоизоляционных систем.

**Практическая значимость работы.** Результаты исследований являются научной базой по рациональному использованию вторичных ресурсов производства и обеспечивают расширение сырьевой базы для промышленности строительных материалов (СМ) и улучшают экологическую обстановку в регионе.

Использование КС, полученного на основе вторичных ресурсов для производства ТС, способствует улучшению их физикомеханических свойств и экологической безопасности.

*Публикации:* По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 12

тезисов докладов на международных и республиканских конференциях.

*работы*. Результаты работы обсуждены Апробация республиканской научной конференции «Химия: исследования, (Душанбе, 2010); республиканской преподавание, технология» научной конференции «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, 2011); IV- республиканской научно - практической конференции «Из недр земли до горных вершин» (Чкаловск, 2011); республиканской конференции «Координационная химия хозяйства» народного (Душанбе. развитии республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2013); республиканской научно-практической конференции «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов» (Душанбе, 2013); V-Международной научно-практической конференции «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики республики Таджикистан» (Чкаловск, Таджикистан, 2014); Международной научно-практической конференции (Киев, Украина, 2014); Международной научно-технической конференции «Проблемы и пути инновационного развития горно-металлургической отрасли» (Ташкент, Узбекистан, 2014); Международной научно-практической конференции «Вода для жизни» (Чкаловск, Таджикистан, 2015).

**Личный вклад автора.** Научные исследования проведены по инициативе автора. Участие автора состояло в постановке и задачах исследования, в постановке методики работы, обсуждении и обосновании полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной и методической частей, обсуждения результатов, выводов, приложения использованной списка литературы, включающего 186 И Диссертация 125 наименований. изложена на страницах компьютерного набора, включая 17 рисунков и 37 таблиц.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

актуальность введении обоснована выбранной сформулированы задачи работы, изложены цель И основные диссертации, выносимые на защиту, возможность практического применения результатов исследований.

B первой главе диссертации приведен анализ отечественных и зарубежных работ, посвящённых отходам и вторичным продуктам хлопкового производства (ХП) и пути их рационального использования в производстве СМ. Кроме того описывается современное состояние и перспективы использования вторичных ресурсов производства хлопкового масла.

**Во второй главе диссертации** приведены характеристики исходных материалов, методы анализа и изучения физикохимических, структурных и другие характеристики исследуемых продуктов. Изложены также физико-химические процессы получения КС на основе ГРМ. Определены кинетические параметры антиоксидантных и антикоррозионных свойств добавок на основе О-, N- и сераорганических соединений смол газификации угля (СГ).

В третьей главе представлены данные о влияние КС на основе отходов ХП на свойства ТС из вспученного перлитового песка. Обсуждены результаты проведенных исследований о возможности получения ТС с использованием хлопкового пуха и обсидианоперлитовых пород. Описаны технологические схемы изготовления теплоизоляционных систем с использованием умеренно-пластичных глин и соли ГРМ, хлопкового пуха и КМЦ.

### 1.Выбор исходных материалов

Широкое применение отходов промышленности в производстве ТС позволяет в значительной степени снизить дефицит традиционных органических вяжущих, какими являются битумы.

К органическим вторичным продуктам, которые в той или иной степени могут быть использованы при производстве ТС, относятся: -продукты переработки хлопкового масла (ГРМ, соапсток); -продукты переработки хлопка-сырца (отходы ваточесального производства, циклонный пух, хлопковые обрезки, гуза-пая и др.); -продукты химического производства целлюлозы (МКЦ, КМЦ); -продукты переработки и очистки нефти, каменного угля и т.д.; -продукты щёлочной варки низкосортного хлопкового сырья.

## 2. Физико-химические процессы получения композиционного связующего на основе гудрона растительного масла

Исследования последних лет показывают, что значительно улучшить качество битума можно путем введения в него ПАВ и ингибиторов. В качестве ингибиторов коррозии и окисления применяли  $\Gamma$  а в качестве ПАВ использовали  $\Gamma$  РМ.

Технология получения КС заключается в следующем: необходимое количество обезвоженного ГРМ интенсивно смешивали с серной кислоты до получения однородной массы, не содержащей свободной серной кислоты, и нагрели до 80°С. Затем в неё добавили извести. Далее температуру смеси доводили до 250-270°С, и выдерживали 2,5-3,0 часа для протекания реакции конденсации.



**Рисунок 1.** Принципиальная технологическая схема изготовления композиционного связующего и битумоперлита из него с использованием ГРМ.

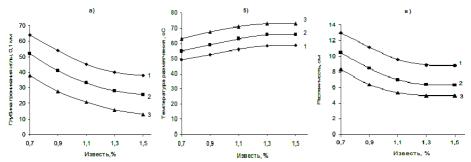
В другой емкости обезвоженный битум-III, полученный из 110-150°C нефти, до и затем добавляли нагревали количество Для vвеличения рассчитанное CΓ. растяжимости композиции определенное количество композиции на основе ГРМ заменяли вязким местным битумом, содержащим СГ. Далее смесь перемешивали до получения однородной массы.

Исследование физико-химических свойств композита ГРМ складывалось из определения стандартных характеристик: глубины проникновения иглы, температуры размягчения и растяжимости при  $25^{\circ}$ С. Для изучения влияния извести на свойства связующего на основе ГРМ и  $H_2SO_4$  были приготовлены смеси и испытаны с их различным содержанием. Полученные данные приведены в табл.1.

**Таблица 1 -** Свойства композиционной системы «ГРМ+2%  $H_2SO_4$ +известь» с разным содержанием извести

No	Известь	Пенетрация при	Температура	Растяжимость
п/п	(от массы ГРМ)	25°С, 0.1 мм	размягчения, °С	25°С, см
1	0,3	123	31	21
2	0,5	100	34	18
3	0,7	84	40	14
4	0,9	65	46	10
5	1,1	47	55	6
6	1,3	36	63	4
7	1,5	30	70	2

Из табл. 1 видно, что по мере наполнения системы « $\Gamma PM+H_2SO_4$ » известью уменьшается пенетрация, то есть вязкость и температура размягчения связующего увеличивается, а растяжимость уменьшается. Для увеличения растяжимости композиции часть « $\Gamma PM+H_2SO_4$ » заменяли битумом марки EH-IV, содержащим EH-IV, в результате получили связующие, по свойствам близкие к вязким битумам марки EH-IV и EH-V (рис. 2).



**Рисунок 2**. Зависимость глубины проникновения иглы (а), температуры размягчения (б) и растяжимости (в) от содержания извести при замене части «ГРМ+ $H_2SO_4$ » на битум: 1-20; 2-30; 3-40%.

Выявлено, что наилучшими свойствами обладают смеси, в которых 30-40% ГРМ заменены вязким битумом БН-III и наполненные 1-1,5% известью от массы. В результате можно получить композиционное связующее, по свойствам близкое к битуму БН-V.

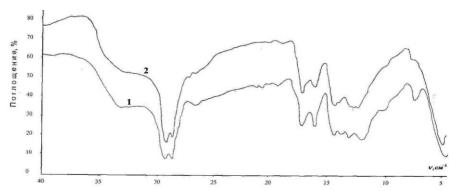
Для более глубокого изучения взаимодействия « $\Gamma PM+H_2SO_4$ » со структурообразующими добавками проведены ИК - спектроскопические исследования  $^1$ .

В спектрах ГРМ (рис.3) в области частот 3600-3000 см<sup>-1</sup> наблюдаются слабые полосы, относящиеся к поглощению гидроксильных групп (ОН-) и интенсивные полосы поглощения, характерные для поглощения групп СООН- и –С=С-. Интенсивная полоса, характерная для поглощения групп СООН- в ГРМ в максимуме имеет дуплетный характер 1750 и 1725 см<sup>-1</sup>. Полосы при 1630 и 1610 см<sup>-1</sup> относятся к поглощениям непредельных связей и ароматических групп структуры ГРМ. Кроме этих полос в данной

-

 $<sup>^{1}</sup>$  ИК-спектры исследуемых образцов снимали на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-10 в области 3700-1900 см $^{-1}$  (призма L:F), 1900-700 см $^{-1}$  (призма NaCl) и 700-400 см $^{-1}$  (призма KBr). Образцы для исследований готовили методом прессования дисков с KBr.

области появляются две полосы различной интенсивности при 1370 и 1920 см $^{-1}$ , появление которых свидетельствует о наличии большого количества метиленовых (-CH $_2$ -) и метилных (-CH $_3$ ) групп в ГРМ.



**Рисунок 3.** ИК-спектры ГРМ до (1) и после термообработки (2).

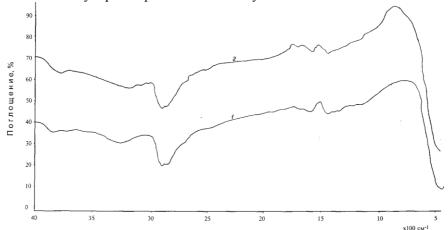
При составлении композиции «ГРМ+ $H_2SO_4$ » в спектрах характерные полосы, указывающие на присутствие структуры —  $OSO_2$  и — $O-SO_2-O-$  (1200, 1370, 1420 см $^{-1}$ ), усиливаются. По-видимому, сернокислотные группы  $H_2SO_4$  присоединяются с непредельными и OH-группами  $\Gamma PM$  с образованием сульфоновых и сульфатных мостиков. Одним из возможных химических взаимодействий между  $\Gamma PM$  и  $H_2SO_4$ , а затем известью может быть реакция:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_4\text{-}\text{C}\text{H=CH-CH-CH-CH-(CH}_2)_7\text{-}\text{COOH+H}_2\text{SO}_4\text{+}\text{CaO} \longrightarrow (\text{CH}_2)_7\text{-}\text{COO-Ca-OOC-CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_7\text{-}\text{C}\text{H=CH-(CH}_2)_7\text{-}\text{COOH+HO-(FOCCUIIOI)})-OH \\ \text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_7\text{-}\text{C}\text{H-}\text{C}\text{H}_2 \\ \text{HO-(FOCCUIIOI)}\text{-}O\text{SO}_2\text{-}O & \text{O} - \text{SO} - \text{O} & \text{R} \\ \text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_4\text{-}\text{C}\text{H-CH}_2\text{-}\text{C}\text{H}_2\text{-}\text{C}\text{H} - (\text{CH}_2)_7\text{-}\text{C}\text{OO} - \text{Ca-} \text{OOC-(CH}_2)_7\text{-}\text{C}\text{H-CH}_2} \\ \text{O} - \text{SO}_2 - O & \text{R} \\ \text{-COO-Ca-OOC-(CH}_2)_7\text{-}\text{C}\text{H-CH}_2\text{-}\text{C}\text{H-CH-CH-CH-OSO}_2\text{O-(FOCCUIIOI)}-OH \\ \end{array}$$

В спектрах (рис.4) композиции «ГРМ+ $\rm H_2SO_4$ +известь» после термообработки происходит разделение областей 1800-1700 см<sup>-1</sup> на 1765 и 1725 см<sup>-1</sup>, сдвиг полосы 1610 см<sup>-1</sup> до 1520 см<sup>-1</sup> и возрастание интенсивности полосы при 1475 и 1380 см<sup>-1</sup>.

Уменьшение интенсивности дуплетной полосы поглощения при 1750 см<sup>-1</sup> и её разделении на 1765 и 1725 см<sup>-1</sup> при термообработке объясняется взаимодействием групп ГРМ с известью и образованием химической связи между структурными элементами ГРМ и известью. Именно с этим процессом связан рост интенсивности полос при 1475 и

1380 см $^{-1}$ . В процессе перемешивания смол газификации (СГ) с асфальтосвязующим происходит самопроизвольный переход высокомолекулярных фенолов СГ в битум.



**Рисунок 4.** ИК-спектры «ГРМ+  $H_2SO_4$  +известь» до (1) и после (2) термообработки.

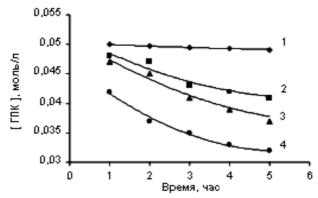
В спектрах битума проявляется ряд четких полос при 730-880 см<sup>-1</sup> и широкая полоса с максимумом при 1450 см<sup>-1</sup>. В области 2800-3800 см-1 битум имеет всего две полосы поглощения с максимумами при 2875 и 2940 см-1. При переходе к спектрам битума с добавкой смол газификации, кроме полос 730-880 и 1450 см-1, наблюдается изменение интенсивностей полос 2875 и 2946 см<sup>-1</sup>, проявляется широкая полоса поглощения с максимумом при 3450 см<sup>-1</sup>. В спектре СГ полоса поглощения в области 3050-3800 см-1 имеет максимум при 3450 см<sup>-1</sup> и относятся к валентному колебанию гидроксильных групп (-ОН) включенных в меж- и внутримолекулярные водородные связи. Уменьшение интенсивности полос поглощения 3050-3800 см-1 и сдвиг её максимума на 50 см-1 в сторону больших частот объясняется наличием химических связей между битумом и гидроксильными группами (-ОН) смолы газификации. При перемешивании смол газификации с асфальтосвязующим гидроксильные (-ОН) группы битума с оксигруппами СГ образуют водородные связи по схеме:

### 2.1. Кинетические параметры антиоксидантные свойства азот и сераорганические соединения и смол газификации угля

Для выяснения влияния нефтяных азот- и сераорганических соединений (AuCOC) и СГ на процесс окисления асфальтосвязующих проводилось экспериментальное изучение их ингибирующих свойств.

Исходя из состава ACOC и СГ, по наличию в их составе сульфидной серы и многоатомных высокомолекулярных фенольных веществ, включая азотистые соединения, можно предположить тормозящее действие их по механизму без радикального разрушения гидроперекисей (ГП) и снижения коррозии в агрессивных средах.

Оценка ингибиторов на способность к разрушению  $\Gamma\Pi$  проводилась с помощью модельной реакции распада  $\Gamma\Pi$  кумила в кумоле. Эксперимент проходил при  $100^{\circ}$ С, концентрации гидроперекиси кумила ( $\Gamma\Pi$ K) составляла  $5x10^{-2}$  моль/л в присутствии  $\Gamma$ PM (2),  $\Gamma$ C (3),  $\Gamma$ ACOCи $\Gamma$ C (4). Результаты исследований  $\Gamma$ COCи $\Gamma$ C как разрушителей перекисей, приведены на рис.5.



**Рисунок 5.** Зависимость концентрации ГПК от времени в присутствии ингибиторов при  $C_{unc.} = 50$  мг/мл [ГПК] = 0,05 моль/л.

Из рис.5 видно, что смесь АСОСиСГ является эффективным разрушителем гидроперекиси. При этом снижается концентрация гидроперекиси в материале, скорость инициирования окислительных процессов и увеличивается время действия антиоксидантов. По графику зависимости содержания гидроперекиси от времени и тангенсу угла наклона кривой в точке t=0 находили скорость распада и по точке перегиба кривой распада концентрацию разрушителей перекиси.

Для расчета константы скорости реакции взаимодействия ГПК с ингибиторами, определен порядок реакции распада ГПК в кумоле в присутствии АСОСиСГ при 100°С с разными концентрациями. Скорость распада ГПК в кумоле пропорциональна увеличению навески АСОСиСГ и изменению концентрации ГПК, поэтому можно говорить о первом порядке реакции по гидроперекиси и АСОСиСГ. Следовательно, константа скорости реакции взаимодействия ГПК и АСОСиСГ может быть определена по формуле: K=Wp/[ГПК]·[АСОСиСГ]. Результаты исследования АСОСиСГ, как разрушителя перекиси, приведены в табл.2.

**Таблица 2 -** Кинетические параметры компонентов композиционного связующего

	Концентрация,	Скорость	Концентрация	K,
Вещества	мг/мл	распада ГПК,	разрушителя	л/(моль <sup>-</sup> с)
	W11 / W1J1	$W_p$ моль/(л'с)	перекиси, моль/кг	JI/(MOJIBC)
АСОСиСГ	50	$5.0^{\circ}10^{-6}$	0,30	$7.0^{\cdot}10^{-3}$
СГ	100	5.0·10 <sup>-6</sup>	0,20	$2.5^{\cdot}10^{-3}$
ГРМ	150	7.0.10-6	0,09	1.90 <sup>-</sup> 10 <sup>-3</sup>
Дилаурилтио-	20.2	2.6.10-5	1,7	9.2.10-3
дипропионат	28,3	2.010	1,7	9.2 10

Из табл.2 видно, что АСОСиСГ являются достаточно эффективными разрушителями гидроперекиси, но концентрация активных центров в них на порядок меньше, чем у синтетических. Проведенные исследования показывают что, на основе ГРМ, АСОСиСГ в комплексе со структурообразующими добавками ( $H_2SO_4$ , известь) можно получить связующее с экономией битума почти в 2 раза, отвечающее требованиям ГОСТа.

## 2.3. Влияния композиционного связующего на основе гудрона растительных масел на свойства битумоперлитовых теплоизоляционных систем

Технология образцов битумоперлитовой изготовления теплоизоляции заключается в следующем: горячее КС смешивается с заранее отмеренным разогретым количеством вспученного крупности. перлитового песка различных модулей свежеприготовленной горячей массы методом прессования формовались образцы размером 5х5х5см с таким расчетом, чтобы объемная масса их составляла 550, 600, 650 кг/м<sup>3</sup>, т.е. для образца каждой заданной объемной массы бралась соответствующая навеска

массы. Работы по подбору оптимального состава битумоперлита на вспученного перлитового Ташкесканского песка основе месторождения показали, что таким составом является состав БП-600 на мелком песке (мк = 2,56) при соотношении связующее: заполнитель 1:8 (по объему). Изучение теплоизоляционных свойств битумоперлита проводилось при использовании этого состава. Определение максимально-предельных температур, при которых битумоперлит может быть использован в качестве теплоизоляции показало, что термообработка при температуре выше 110°C приводит к изменению основных физико-механических свойств битумоперлита - прочности и водопоглощения. При прогревании образцов по всему объему с ростом температуры наблюдается незначительное увлечение прочности и водопоглощения до температуры 140°C, т.е. свойства материала практически не изменяются. Дальнейшее повышение температуры резкому увеличению прочности (B 2,5приводит водопоглощению (в 5 раз), и при температуре выше 180°C начинается выгорание связующего и материал разрушается.

В условиях эксплуатации нагревание битумоперлита происходит только с одной стороны, с той с которой материал непосредственно соприкасается с горячей поверхностью трубы. Вследствие этого, изменение его свойства происходит, главным образом, во внутреннем слое, подвергающемся наибольшему нагреванию. При температуре нагреваемой поверхности равной 150°С, свойства материала практически не изменяются, в то время как при всестороннем нагреве образцов, при той же температуре, прочность и водопоглощение увеличиваются в несколько раз.

Таким образом, наружный слой теплоизоляции, даже после длительной его службы имеет низкое водопоглощение. Это позволяет рекомендовать его качестве теплоизоляции трубопроводов В бесканальной прокладки с температурой теплоносителя до 180°C. Антикоррозионные свойства битумоперлита с добавкой АиСОС и СГ и без него было исследовано в среде 0,01 молярной серной кислоте. Соотношение АСОС : СГ=1:10. В качестве контрольных образцов в агрессивную среду помещали по 5 стальных образца (Ст.3), покрытые битумоперлитовой оболочкой толщиной 5-10 мм и предлагаемого битумоперлита с ингибирующей добавкой. Выдерживали образцы в агрессивной среде в течение шести месяцев при заранее заданной температуре. Потом их извлекали из битумоперлитовой оболочки, промывали и высушивали. Результаты испытаний битумоперлита с прилагаемой добавкой приведены в табл.3.

**Таблица 3 -** Антикоррозионные свойства без и с предлагаемой добавкой для битумоперлита

№	Количество добавки в % от	Скорость корро	озии, г/м <sup>2</sup> *час
п/п	массы битумоперлита	20°C	90°C
1	Битумоперлит без АСОСиСГ	0,16	0,27
2	Битумоперлит с АСОСиСГ, 0.1	0,041	0,11
3	0,2	0,023	0,07
4	0,3	0,020	0,04

Как видно из табл.3, предлагаемые добавки АСОСиСГ достаточно высоко снижают скорость коррозии.

Важнейшей характеристикой битумоперлита, как теплоизоляционного материала, является коэффициент теплопроводности. Коэффициент теплопроводности битумоперлита определялся по эмпирическим формулам и экспериментально (табл.4).

Таблица 4 - Коэффициент теплопроводности битумоперлита

Объемная	Модель	Monro	Коэффициент теплопроводности. λ				
масса	крупности и	Марка битумо-			практически		
песка,	соотношение	перлита	Вт/м.к	ккал/м.ч.г	Вт/м.к	ккал/м.ч.г	
кг/м <sup>3</sup>	песков	перлита	a DI/M.K	рад	D1/M.K	рад	
310	2,56	550	0,148	0,127	0,144	0,124	
	мелкий	600	0,163	0,140	0,151	0,131	
400	3,12	650	0,172	0,143	0,181	0,156	
	мелкий	600	0,155	0,133	0,139	0,119	
	крупный 2:1	650	0,164	0,141	0,176	0,151	

Из табл.4 видно, что минимальный коэффициент теплопроводности имеет битумоперлит на смеси мелкого и крупного перлитовых песков, в силу меньшего его коэффициента уплотнения и. следовательно, большей межзерновой пустотности. Однако, по этим же причинам увеличивается его водопоглощение. Оптимальным является состав битумоперлита на мелком перлитовом песке с объемной массой 600 кг/м $^3$  и коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ )-0.131 ккал/ м.ч.град.

На основе композиционного связующего подобраны составы для битумоперлитовой изоляции марки БП-600 для теплоизоляции трубопроводов при бесканальной прокладке теплотрасс, отвечающие следующим требованиям:

- объемная плотность образцов
- 600 кг/м<sup>3</sup>.

- прочность при сжатии

– 1,0 МПа.

- водопоглощение (по объему) 3,0 %.
- коэффициент теплопроводности при 40°C 0,151 Bт/м. К.

Экономический эффект от производства битумоперлитовых изделий на основе ГРМ, взамен традиционно применяемых (на основе привозного битума), составляет 88 у.е. за  $1\,\mathrm{m}^3$ .

## 3.Влияние моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел на свойства перлитокерамических теплоизоляционных систем

Перлитокерамические изделия являются одними из наиболее теплоизоляционных материалов, используемых температур. Действующие высоких предприятия производству таких изделий используют лёгкий перлитовый песок, в частности Арагацкий (насыпная плотность 60-100 кг/м<sup>3</sup>). Отсутствие такого сырья в Таджикистане явилось предпосылкой изучения возможности получения керамоперлита с использованием местных путем добавления пластичных ГЛИН моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел (МЭАСГРМ), полученных из отходов масложиркомбината и кубовых остатков этаноламиновой очистки газа от кислых компонентов (МЭА).

При смешивании кубового остатка МЭА с ГРМ протекают реакции по схеме: R-COOH+MЭA  $\rightarrow$  RCOO $^{\scriptscriptstyle -}$  МЭА H $^{\scriptscriptstyle +}$ .

В результате этих реакций образуются аминовые соли высокомолекулярных органических кислот.

Наличие аминовых, гидроксильных и карбоксильных групп в полимерных цепях у солей обеспечивает высокую связывающую способность, придает заготовкам большую прочность, что приближает её по этим свойствам к ПАВ.

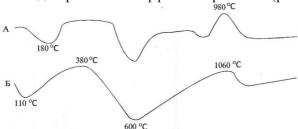
Поэтому представляется важным выяснение вопроса влияния небольшого количества МЭАСГРМ на физико-механические и теплофизические свойства перлитокерамических теплоизоляционных материалов из минерального сырья Таджикистана.

Шликер готовился путем мокрого помола глин Тишик-Ташского месторождения на лабораторной шаровой мельнице. Приготовленный шликер полностью проходил через сито 0063 (10000 отв/см²), содержал в своем составе 40-45% сухого вещества и 55-60% воды. Отмеренное количество песка и шликера перемешивали на лабораторной растворомешалке и формовали изделия на фрикционном прессе при давлении 1,0-2,0 МПа. Результаты подбора составов представлены в табл.5.

**Таблица 5** - Подбор шихт полуфабриката керамоперлита на основе песка из сырья Ташкесканского месторождения и шликера из Тешик-Ташской глины

иие М.,	Насыпная	Расход 1	материало	в на 1м <sup>3</sup>	Характеристика образцов		
Содержание МЭАСГРМ , %		глина, кг	песок, кг	вода, л	прочность при сжатии, кгс/см <sup>2</sup>	плотность, $\kappa\Gamma/\ M^3$	
0	410,0	106,0	534,0	114,0	12,5	640,0	
0,5	410,0	105,5	534,0	114,0	14,0	637,0	
1,0	410,0	105,0	534,0	114,0	14,5	634,0	
2,0	410,0	104,0	534,0	114,0	14,0	630,0	

Из табл.5 видно, что введение МЭАСГРМ приводит к прочности перлитокерамического предела высушенных образцов с 12,5 до 14,5 кгс/см<sup>2</sup>. Введение в состав перлитокерамической массы незначительного количества МЭАСГРМ  $(\approx 0.5-1.0\%)$  повышает прочность полуфабриката на 15%, что связано с физико-химическими свойствами, a именно с армирующими пластифицирующими свойствами. Кроме того, проведённые опыты показали, что введение МЭАСГРМ в состав перлитокерамической массы уменьшает продолжительность сушки опытных образцов на 30-40 мин. Это связано с полярным характером молекул геля МЭАСГРМ, которые воздействуют диполи воды. способствуя на упорядочиванию и более равномерному распределению влаги по всему объему массы, соответственно, равномерной сушке. Обжиг производили в лабораторной камерной печи, работающей на жидком топливе. Обожжённые образцы имели четкие грани, отколостей и отбитей наблюдалось. Сравнение не термограмм перлитокерамической исходной массы с массой содержащей, 1% МЭАСГРМ показало, что в первой массе дегидратация идёт медленно, с выраженным эндотермическим эффектом при 180°C (рис.5).



**Рисунок** 5. Термограмма перлитокерамических масс: а) без добавок; б) с добавкой МЭАСГРМ 1% от веса массы.

Во второй массе, содержащей МЭАСГРМ, экзотермический эффект с максимумом 380°С, вызванной началом процесса выгорания МЭАСГРМ, что сопровождается значительными потерями в массе в интервале температур 380-600°С. Прочностные характеристики образцов показаны в табл.6.

**Таблица 6** - Физико-механические свойства обожжённых керамоперлитов на основе вспученного перлитового песка и шликера из Тешик-Ташской глины (соотношение песок:шликер = 1:0,2)

Содержание	Насыпная	Xa	бразцов	
МЭАГРМ,	плотность,	предел прочн	объёмная	
%	$\kappa\Gamma/M^3$	при изгибе при сжатии		плотность, $\kappa \Gamma/M^3$
0	410	10	23	800
0,5	410	11	25	780
1	410	12	27	760
2	410	12,5	28	750

Из табл.6 видно, что введение МЭАСГРМ приводит к увеличению предела прочности перлитокерамического черепка обожженных образцов при изгибе с 10 до 12,5 кг/см², а при сжатии - с 23 до 28 кг/см². Введение в перлитокерамические массы небольшого количества МЭАСГРМ повышает механическую прочность, улучшает равномерность распределения частиц, а также увеличивает пористость за счет выгорания МЭАСГРМ при обжиге, что способствует уменьшению коэффициента теплопроводности.

Термическую стойкость изделий определяли по ГОСТу 7875-56 при температуре  $850^{\circ}$ С и охлаждали их на воздухе, изделия выдерживали 10 циклов. После испытаний образцы не имели нарушений структуры, трещин, отколостей. Было изучено влияние температуры в интервале от 75 до  $790^{\circ}$ С горячей стороны образца на коэффициент теплопроводности.

Перлитокерамические изделия, полученные без МЭАСГРМ, не соответствуют ГОСТу по требованиям плотности и теплопроводности, содержащие 1% МЭАСГРМ при условии эксплуатации и температуре 850°C соответствуют не выше требованиям, предъявляемым к огнеупорным теплоизоляционным изделиям такой плотности. Технологическая схема процесса производства керамоперлитовых показана на рис.6.

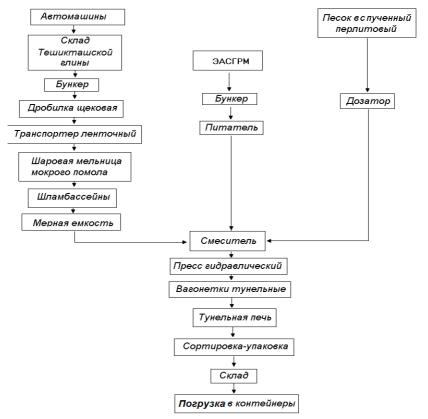


Рисунок 6. Технологическая схема производства керамоперлитовых изделий.

Экономический эффект от производства перлитокерамических теплоизоляционных систем на основе Тешик-Ташских глин и МЭАСГРМ, взамен традиционно применяемых (на основе привозных Веселовских глин), составляет 27,33 у.е./м<sup>3</sup>.

## 4.Изучение возможности изготовления теплоизоляционных плит с использованием отходов - хлопкового пуха и связующего на его основе

При переработке хлопка накапливается большое количество вторичных продуктов - это волокнистый улюк, хлопковый и циклонный пух и другие. Многочисленными исследованиями установлено, что одним из путей рационального использования этих отходов является применение их в качестве теплоизоляционного

строительного материала. При этом в качестве связующего можно использовать минеральные и органические вяжущие.

Нами, проведены исследования по улучшению свойств волокнистых теплоизоляционных плит с использованием перлитового песка, отходов ваточесального производства, а в качестве связующего ПАВ, полученные из целлюлозы.

Расход материала на м³ волокнистых теплоизоляционных плит: Песок - 210/0,7 кг/м³; Хлопковый пух - 33 кг; ПАВ плотности 1,1 г/см³ - 21 л; Объёмная масса образцов - 312 кг/м³. Отмеренное количество отходов, перлитового песка и ПАВ тщательно перемешивается и помещается в форму, установленную на сетчатой поверхности. Форма с массой ставится под пригруз. Через 24 часа образцы извлекают из формы и подвергают сушке при температуре 100±10°C.

Для определения коэффициента теплопроводности были изготовлены образцы размером 160х130х40мм. Для определения коэффициента звукопоглощения были изготовлены обрезы диаметром 100мм, толщиной 40мм. Коэффициент теплопроводности образцов при температуре 29 и 70°С соответственно составляет 0,075 и 0,12 ВТ/м, К. Коэффициент звукопоглощения представлен в табл.7.

**Таблица 7** - Коэффициент звукопоглощения волокнистых теплоизоляционных плит

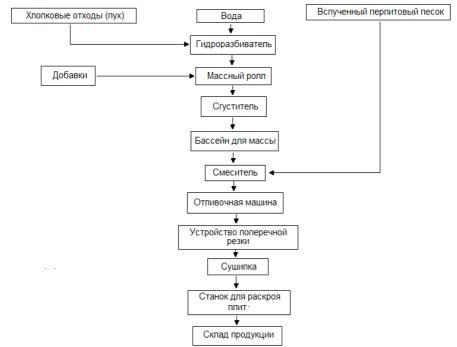
Частота	200	250	315	400	500	630	800	1000	1600
колебаний, Гц									
Коэффициент	0,14	0,16	0,3	0,05	0,14	0,35	0,25	0,25	0,41
звукопоглощения									

Как видно из табл.7, коэффициент звукопоглощения при частоте колебаний от 200 до1600 Гц составляет от 0,14 до 0,41.

Для изготовления теплоизоляционных плит с использованием хлопкового пуха была разработана принципиальная технологическая схема, представленная на рисунке 7.

Экономический эффект от производства теплоизоляционных плит на основе вспученного перлитового песка и отходов ваточесального производства (хлопкового пуха), взамен традиционно применяемых (на основе минераловатных плит), составляет 2,22 у.е./м $^2$  при толщине 50-60 мм = 44,4 у.е./м $^3$ .

Техническая характеристика плит с использованием вспученного Ташкесканского перлитового песка с объемной плотностью 350-450кг/м $^3$  приводится в табл.8.



**Рисунок** 7. Принципиальная технологическая схема изготовления теплоизоляционных плит с использованием хлопкового пуха.

Таблица 8 - Техническая характеристика плит

	Показатели			
Наименование показателей	плиты из	требования по		
паименование показателеи	Ташкескентского	ГОСТу 9573-83		
	перлитового песка	для марки 400		
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	420	350-450		
Предел прочности при сжатии, МПа	4,5	4,0		
Предел прочности при изгибе, МПа	1,0	0,8		
Коэффициент теплопроводности, ВТ/м, К	0,05	0,06		
Содержание связующего, %	2	5-8		

### **5.3**вукоизоляционные изделия на основе гипсоперлитовых комплексов

Наличие в стране дешевых перлитовых и гипсовых сырьевых ресурсов и производственной базы по их вспучиванию благоприятствуют организации производства звукопоглощающих изделий различного назначения из вспученных перлитов и гипса. Для

отделки внутренних помещений оптимальными являются составы 1:4, 1:5 (гипс:песок), объемная масса составляет 550-760 кг/м $^3$ , предел прочности на сжатие 2-3 МПа.

Быстрое схватывание гипсового теста создает неудобства в работе с ним. Для замедления сроков схватывания (СС) применяются различные вещества. Изучены влияния соли гудрона растительного масла (МЭАСГРМ, ГРМNа) на свойства гипсовых образцов, которые, при концентрации 0,2-0,9% вызывают замедление СС на 4-8 мин, при увлечении прочностных свойств гипсоперлитовых изделия. Таким образом, подобранные составы штукатурных смесей для отделки внутренних стен зданий на основе перлитового песка Ташкескенского месторождения и гипса имеют следующие характристики: прочность сцепления глиняного кирпича с гипсоперлитовым раствором - 0,26 МПа; коэффициент звукопоглощения гипсоперлитовых штукатурных смесей в интервале 500-2500 Гц находятся в пределах 0,05-0,13, что соответствует требованиям ГОСТа.

### выводы

- 1.Ha основе изученных химических, физико-химических характеристик отходов хлопкового производства - волокнистых и переработки, гудрона растительных структурообразующих и ингибирующих добавок – Н2SO4, извести, гипса, смол газификации и вспученного перлитового песка физико-химические разработаны основы получения связующего ДЛЯ дальнейшего композиционного производства экологически чистых перлитовых теплозвукоизоляционных систем.
- возможные химические взаимодействия гудроном растительных масел, Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, извести и битума, содержащих газификации композиции. Показано, смол составе взаимодействия серной кислоты непредельными и ОН-группами гудрона растительных масел с образованием сульфоновых и сульфатных мостиков, его карбоксильная группа и известь приводит к увеличению молекулярной массы композиции. Эти процессы повышают еë вязкость температуру размягчения, пространственной более плотной прочности, обладает упорядоченной микроструктурой по сравнению с композицией на основе чистого битума.
- 3. Разработан состав битумоперлитовых теплоизоляционных систем на основе гудрона растительных масел, структурообразующих и

ингибирующих добавок для теплоизоляции трубопроводов бесканальной прокладки с температурой теплоносителя до 180°C с экономией битума почти в 2 раза, отвечающий требованиям ГОСТа.

Установлено, что полученные битумоперлитовые теплоизоляционные системы обладают высокой прочностью и теплостойкостью, уменьшенной толщиной теплоизоляционного слоя и низким коэффициентом теплопроводности, уменьшают коррозию металла и окисление связующего, что позволяет снизить себестоимость готовой продукции.

- 4. Разработаны составы перлитокерамических масс с использованием моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел, которые повысить прочность и улучшить теплофизические свойства изделий. Наличие гидроксильных и карбоксильных групп у соли обеспечивает высокую связывающую способность, придает большую прочность, повышает заготовкам армирующие пластифицирующие свойства. Показано. что введение моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел в состав перлитокерамической массы уменьшает продолжительность сушки опытных образцов, что связано с полярным характером молекул геля соли, которые воздействуют на диполи воды, способствуя ее упорядочиванию и более равномерному распределению влаги по всему объему массы, соответственно, равномерной сушке и обжигу.
- 5.Показана эффективность применения карбоксиметилцеллюлозы (натриевой соли), полученной из отходов переработки хлопка-сырца в качестве связующего для получения теплозвукоизоляционных плит на основе вспученного перлитового песка и отходов ватного производства (хлопкового пуха).
- 6.Подобраны составы штукатурных смесей на основе перлитового песка Ташкескенского месторождения и гипса с использованием в качестве замедлителя сроков схватывания моноэтаноламиновой и натриевой соли гудрона растительных масел при концентрации 0,3-0,9%, которые способствуют увеличению их прочностных свойств.

звукопоглощения полученных гипсоперлитовых Коэффициент штукатурных смесей в интервале 500-2500 Гц находятся в пределах соответствует требованиям ГОСТа. Испытания термоперлитов полученные перлитового ИЗ песка комбинированной связки, натр, едкий жидкое стекло алюмохромфосфат показали, что термоперлит на основе жидкого стекла и алюмохромфосфатного связующего отвечает требованиям ГОСТа по всем соответствующим параметрам.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации

- 1.Усманов, Р. Влияние гудрона растительного масла на свойства перлитокерамических теплоизоляционных материалов / Р.Усманов, Г.М.Самадова, Х.М.Назаров, И.Н.Ганиев // ДАН РТ, 2010, т.53, №11, с.875-878.
- 2.Усманов, У.Р. Изучение возможности изготовления теплоизоляционных плит на основе вспученного перлитового песка с использованием отходов хлопкового пуха / У.Р.Усманов, Ф.О.Каримова, Г.М.Самадова, Р.Усманов // Вестник Таджикского национального университета. Душанбе, 2011, №1(65), с.75-77.
- 3.Самадова, Г.М. Исследования возможности получения термоперлитовых теплоизоляционных изделий на основе обсидиано-перлитовых пород / Г.М.Самадова, У.Р.Усманов, Р.Усманов, Х.М.Назаров, И.Н.Ганиев // ДАН РТ, 2013, т.56, №9, с.708-714.

#### Публикации в материалах научных конференций

- 4. Самадова, Г.М. Влияние этаноламиновых солей ГРМ на физикомеханические свойства перлито-керамических теплоизоляционных материалов / Г.М.Самадова, Р.Усманов, М.С.Кучаров // Матер. респуб. науч. конф. «Химия: исследования, преподавание, технология», посвящ. «Году образования и технических знаний». Душанбе, 2010, с.113-115.
- 5.Усманов, Р. Влияние композиционного связующего на основе гудрона растительных масел на свойства битумоперлитовых теплоизоляционных материалов / Р.Усманов, Г.М.Самадова, М.С.Кучаров // Матер. респуб. науч. конф. «Химия: исследования, преподавание, технология», посвящ. «Году образования и технических знаний». Душанбе, 2010, с.116-118.
- 6.Усманов, Р. Исследование композиционного связующего на основе гудрона растительных масел для производства битумоперлитовых теплоизоляционных материалов / Р.Усманов, Г.М.Самадова, М.Г.Холов, С.Б.Мирзоев // Матер. респуб. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии». Душанбе, 2011, с.38-40.
- 7. Самадова, Г.М. Исследование возможности получения термоприлитовых теплоизоляционных изделий на основе обсидиано-перлитовых пород / Г.М.Самадова, Р.Усманов, Х.М.Назаров, У.Р.Усманов // Матер. IV респуб. научно-практич. конф. «Из недр Земли до горных вершин». Чкаловск, 2011, с.60-64.
- 8.Усманов, Р. Звукоизоляционные изделия на основе гипсо-перлитовых комплексов / Р.Усманов, Г.М.Самадова, Х.М.Назаров, А.А.Самадов // Матер. респуб. конф. «Координационная химия и ее значение в развитии

- народного хозяйства» с междунар. участием, посвящ. памяти д.х.н., проф. 3.Н.Юсуфова. Душанбе, 2011, с.49-52.
- 9.Усманов, Р. Тепло- и звукоизоляционные изделия на основе вспученного перлита и вяжущих материалов / Р.Усманов, Г.М.Самадова, Х.М.Назаров, У.Р.Усманов // Матер. респуб. научно-практич. конф. «Комплексная переработка местного сырья и промышленных отходов». Душанбе, 2013, с.49-52.
- 10.Усманов, Р. Тепло- и звукоизоляционные изделия на основе обсидианоперлитовых пород / Р.Усманов, **Г.М.Самадова**, Х.М.Назаров, У.Р.Усманов // Матер. респуб. конф. «Перспективы инновационных технологий в развитии химической промышленности Таджикистана». – Душанбе, 2013, с.13-14.
- 11.Усманов, У.Р. Подбор состава штукатурного раствора на основе перлитового песка / У.Р.Усманов, **Г.М.Самадова**, Х.М.Назаров, Р.Усманов // Матер. респуб. конф. «Перспективы инновационных технологий в развитии химической промышленности Таджикистана». Душанбе, 2013, с.14-16.
- 12. Самадова, Г.М. Перспективы теплоизоляционных материалов Таджикистана / Г.М. Самадова, Х.М. Назаров, Р. Усманов // Матер. V Междун. научно-практич. конф. «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Республики Таджикистан» Чкаловск, ГМИТ, 2014, с.87-89.
- 13. Самадова, Г.М. Новые композиционные изделия на основе перлита и вяжущих материалов / Г.М. Самадова, Х.М. Назаров, Р. Усманов, У.Р. Усманов // Матер. Междун. научно-практич. конф. Киев, КПИ, 2014, с.153.
- 14. Самадова, Г.М. Физико-химические основы получения теплоизоляционных материалов на основе перлитового песка с использованием отходов производства / Г.М. Самадова, Х.М. Назаров, Р. Усманов // Матер. Междунар. научно-технич. конф. «Проблемы и пути инновационного развития горно-металлургической отрасли». Ташкент, 2014, с.185-189.
- 15.Самадова, Г.М. Возможности изготовления теплоизоляционных плит с использованием отходов производства / Г.М.Самадова, Х.М.Назаров, Р.Усманов // Матер. Междунар. научно-практич. конф. «Вода для жизни». Чкаловск, ГМИТ, 2015, с.99-101.

Разрешено к печати 26.03.2016. Подписано в печать 26.03.2016. Бумага офсетная. Формат 60х84 1/16 Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл.печ.л.1,5. Тираж 100 экз. Заказ № ..

735730, Таджикистан, г. Душанбе