

starch hydrolysis with plaster obtainment

Today the food industry to Ukraine raises urgent questions disposal of sulfuric acid in the shop hydrolysis of corn starch to give a plaster.

The problem of natural materials reproduction, obtaining them from the main industrial wastes is very urgent due to the gradual depletion of natural sources of raw materials for many industries and agriculture. Nowadays it is very important to solve ecological and economic problems by means of utilization both secondary raw materials and industrial waste in order to obtain additional products. Glucose, dextrin and several oligosaccharides which is necessary for food, pharmaceutical, paper - cardboard and other productions by the corn starch hydrolysis with sulfuric acid. Waste sulfate acid is a waste of primary industrial production and is used as the secondary resource.

The technological scheme of its utilization by means of neutralization with solution of carbonic acid salts (chalk, limestone) with plaster obtainment has been proposed according to our research. The hardware and technological line of acid processing into plaster which prognosticates the using of standard technological equipment is designed for the process of sulfate acid neutralization.

Gypsum materials derived from lower fuel and power consumption compared with other mineral binders products. Plaster companies have significantly lower metal equipment over cement, which is especially important in the organization of production in enterprises of medium and small power. Made of gypsum-based building materials have the highest qualities: lightness, low heat and sound conductivity, fire resistance, as well as decorative

The stage of dispersed materials drying is problematical in technological cycle of plaster processing from sulfate acid. Currently the process of drying needs further improvement in spite of considerable progress in studying of drying theory, possibilities of technological and hardware design. Making of such mathematical models which allow to conduct comparative calculations for various drying simple and reliable is necessary at the modern stage of science and practice development. It certainly would give the possibility to recommend the production workers the most energy-saving technologies of dispersed material drying including plaster.

Developed mode of sulfate acid processing into plaster is waste-free, resource-saving and ecological safe.

Keywords: chalk, corn starch, reaction of hydrolysis, reaction of neutralization, sulfate acid, utilization, plaster, dextrin, oligosaccharide.

Дата надходження в редакцію: 15.10.14 р.

Рецензент: д.т.н., професор Симоновський В.І.

УДК 691.51: 624.138

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В. П. Кожушко

А. П. Павлов

В. Б. Ткаченко

Л. В. Амбарян

В Сумской области проведены исследования и накоплен значительный опыт по применению в строительстве отходов производств как местных, так и привозных с других регионов Украины. В статье обобщены исследования и опыт внедрения их на стройках сельскохозяйственного назначения и в дорожном строительстве.

Ключевые слова: фосфогипс, щеберит, фильтрпрессная пыль, шлаки, золы, плав соды, подмыленный щёлок.

Постановка проблемы. В настоящее время во всех странах ведется поиск материалов, способных заменить традиционные вяжущие и другие строительные материалы менее дорогими и дефицитными, желательными местными, отходами производств. Большой практический интерес представляют отходы местных производств: фосфогипс, щеберит, фильтрпрессная пыль, доменный гранулированный шлак, плав соды кальцинированной и др. Кафедрой строительного производства Сумского национального аграрного университета (СНАУ) проведены исследования и накоплен опыт

внедрения их в строительство, которые обобщены в данной статье.

Анализ последних исследований и публикаций. Анализ литературных источников [1, 2, 3] и опыта применения на стройках и бетоно-смесительных узлах (БСУ) строительных материалов на основе отходов производств имеет огромное народохозяйственное значение. Проводимые исследования в этом направлении открывают новые возможности удешевления строительства и улучшения экологии, освобождая земли от отвалов промышленных отходов.

Цель работы. Цель настоящей работы

заключается в обобщении и развитии имеющегося опыта эффективного использования отходов производств в строительстве с учётом последних достижений строительной науки и технологии строительства.

Изложение основного материала.

Вторичное сырьё образуется в результате производственной (техногенной) деятельности человечества, причём с постоянно нарастающим объёмом. Особенно велик выход техногенного сырья, образующегося в ходе добычи и переработки природных сырьевых ресурсов по традиционно сложившимся технологиям. Эти побочные (сопутствующие) продукты промышленного производства, отличающиеся постоянством состава и свойств, являются перспективными для дальнейшего их использования, в том числе для потребностей строительства. Их утилизация даёт вдобавок природоохранный эффект и прямую экономию за счёт снижения затрат на устройство и содержание отвалов, сокращение занимаемых ими территорий, а также вреда от загрязнения атмосферы и водных ресурсов. Поэтому использование промышленных отходов в строительстве является актуальной проблемой.

На основе проведенных кафедрой строительного производства исследований и анализа технической базы строительных организаций Сумской области сделан выбор промышленных отходов, экономически, технически и технологически целесообразных к

использованию в строительстве.

К ним относятся:

- фосфогипсовые отвалы Сумского ПО Химпром;
- отвалы щеберита Глуховского щебёночного карьера;
- отвалы сахарных заводов (филтърпрессная пыль);
- гранулированные шлаки (доменные и ваграночные);
- содосодержащие отходы производства капролактама;
- отходы мыловаренного производства (подмыленный щёлк);
- местный строительный песок.

Это не полная номенклатура отходов производств и может быть расширена как в пределах области, так и внешних источников.

Большой практический интерес представляют отходы от производства минеральных удобрений, конкретно фосфогипс, огромное количество которого скопилось в отвалах Сумского ПО Химпром.

Фосфогипс образуется при производстве фосфорной кислоты в процессе сернокислой переработки природного фосфорного сырья (апатитов и фосфоритов) и представляют собой двухводный гипс с незначительным количеством примесей. В пересчёте на окислы химический состав фосфогипса осредненно следующий (Таблица 1).

Таблица 1: Химический состав фосфогипса Сумского ПО Химпром

Состав	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	F	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O
%	30...42	44...52	1...4	0,1...1	0,3...5	0,2...2	0,3...10	25...40

Фосфогипс, отобранный непосредственно с технологической линии, содержит в 2...3 раза больше кислых фосфатных примесей в сравнении с отвальным. Длительное воздействие внешних атмосферных факторов способствует вымыванию их из фосфогипса.

Фосфогипс-дигидрат не имеет вяжущих свойств, в отвалах постепенно высыхает, превращаясь в сухой белый порошок. Его можно использовать в сельском хозяйстве для химической мелиорации солончаков и получения извести. Проведенные нами исследования показали, что более эффективным направлением утилизации фосфогипса является дорожное строительство [1]. Здесь фосфогипс может стать важной сырьевой базой для получения дорожно-строительных материалов, позволяющих экономить традиционные каменные и вяжущие материалы, а также уменьшать загрязнение окружающей среды его отвалами.

Фосфогипс-дигидрат рекомендуется перед употреблением перевести в полугидратную форму. Фосфогипс с большим содержанием P₂O₅

обладает более низкой температурой фазового перехода в полугидрат. Так, фосфогипс с содержанием 0,37% P₂O₅ переходит в полугидрат при температуре 155⁰С, а содержащий 0,77% P₂O₅ – при температуре 118⁰С. Фосфогипс с содержанием P₂O₅ до 1% характеризуется прочностью при сжатии 25 МПа, при изгибе - до 15 МПа, а при содержании примесей до 3% - обладает в 2 раза меньшими показателями. Поэтому рекомендуем содержание P₂O₅ в сырье для вяжущего не более 2...3 %, что соответствует основному сырью Сумских отвалов фосфогипса.

Полученное вяжущее обладает короткими сроками схватывания: начало 2...12мин., окончание 4...20мин. Найдены способы их удлинения с применением эффективных замедлителей, а также возможность применения сухих смесей, уплотняемых пневмокатком, благодаря чему плотность и прочность гипсового камня возрастает в 2...4 раза.

По новой, нетрадиционной, технологии дорожные конструкции возводятся из смеси фосфогипсового вяжущего с разными

минеральными материалами, а именно: песком, золой ТЭЦ, гранитными высевками и другими. Расход гипсового вяжущего назначается из условия получения смеси требуемой прочности – при сжатии min 4 МПа, при изгибе - 2 МПа. При расходе вяжущего 35...45% эти композиции обладают свойствами, близкими к дорожному бетону прочностью 50...100 кгс/см². Водостойкость фосфогипсовых материалов повышается уплотнением и поверхностной гидрофобизацией, а также введением в смесь гидравлических добавок, придающих вяжущим способность к гидравлическому твердению. Такими добавками могут быть известь, зола-унос, тонкомолотый доменный гранулированный шлак.

Фосфогипсовое вяжущее рекомендуется для:

- устройства конструктивного слоя дорожной одежды из смеси, приготовленной в

смесительной установке;

- смешивания непосредственно на дороге;
- заклинивания щебеночных материалов в дорожном покрытии;
- приготовления и укладки комплексных смесей фосфогипсового вяжущего с известью или пуццолановым цементом;
- приготовления и использования битумных шламов для герметизации дорожных покрытий;
- ремонта дорожных одежд.

Рекомендуемые конструкции дорожных одежд с фосфогипсом представлены на рис.1. В них предусмотрены сокращенные расходы традиционных вяжущих материалов (битума, дёгтя), используемых теперь лишь для устройства слоя износа и гидроизоляционных прослоек.

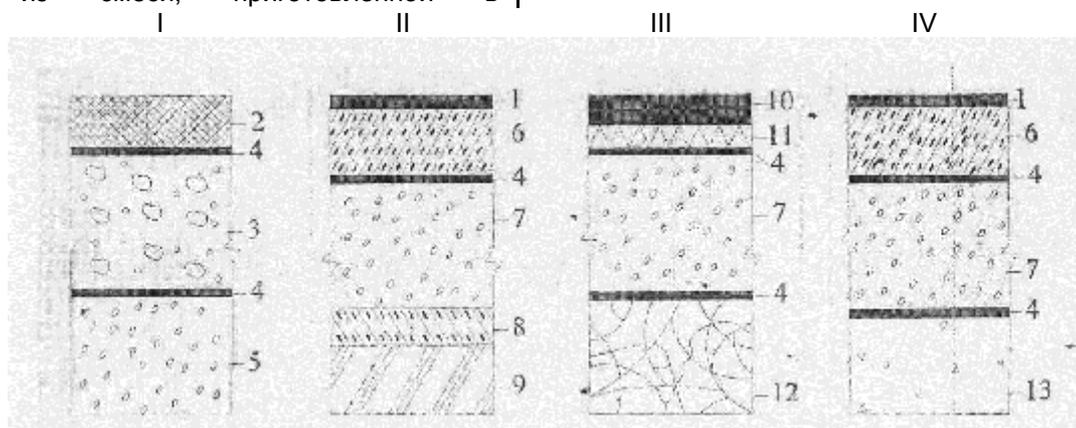


Рис. 1. Конструкции дорожных одежд с использованием фосфогипса.

- 1 – одиночная поверхностная обработка битумным или дегтеполимерным вяжущим;
- 2 – асфальто- или дегтебетоном;
- 3 – щебень фракции 40...70мм, заклиненный фосфогипсовым вяжущим;
- 4 – гидроизолирующая прослойка из битума, дёгтя или вязкой нефти;
- 5 – щебеночная смесь;
- 6 – песок или щебень, смешанный с дёгтем или жидким битумом;
- 7 – смесь фосфогипса со щебнем, золой-уносом, шлаком, песком, грантосевом, щеберитом или другими минеральными материалами;
- 8 – битумо-, дёгте- или нефтергунт;
- 9 – уплотнённый грунт;
- 10 – двойная поверхностная обработка;
- 11 – утопленный щебень;
- 12 – щеберит;
- 13 – щебень отвальных шлаков, горелая порода и др.

Конструкция I рекомендуется в безкаменных районах, конструкция II - в районах с местным щебнем, конструкция III и IV – с наличием отвальных жестких материалов.

Щеберит – это отходы Глуховского щебеночного карьера в Сумской области, функционирующего уже более 110 лет. Основное назначение – добыча кварцитового камня с дроблением в щебень. Кварцитовые глыбы размещены в песчаной толще включениями, которые измельчаются взрывным способом, грузятся экскаватором в автотранспорт и поступают в дробилки вместе с песком; после дробления щебень отделяется просеиванием, а песок со щебёночной мелочью, называемый

«щеберит», выходит в качестве отхода. Содержание в щеберите из старых отвалов остроугольных зёрен кварцитового щебня составляет 12...17%. Запасы щеберита в отвалах карьера оцениваются в 10 млн.м³. До 1990-го года щеберит в строительстве практически не использовался из-за повышенного содержания тонкодисперсных примесей (в среднем 12%), в том числе глинистых – до 5%. Нами проведены всесторонние исследования состава щеберита и разработаны конкретные мероприятия по широкому использованию его в строительстве, в основном сельскохозяйственного назначения и дорожном [3].

Таблица 2: Гранулометрический состав щеберита

Остатки в %	Размеры отверстий сит, мм							
	10	5	3	1,2	0,63	0,315	0,15	дно
Частные	1	7	7	3	2	3,2	64,3	12,5
Полные	1	8	15	18	20	23,2	87,5	100,0

Минералогический состав щебня представлен в основном кварцем. Временное сопротивление сжатию щебня находится в пределах 1200...2300 кгс/см²; пористость – 5,18%; водопоглощение – 0,36...4,43%; сопротивление удару 50...140 ударов; износ в барабане Деваля 5,8...9,5%; абсолютная плотность 2,64 г/см³.

Песок в основном состоит из кварца, содержит некоторое количество гранита, ильменита, термалина и ставролита.

Тонкодисперсная составляющая щеберита представлена минералами кварца, гидрослюды, каолинита, кальцита и гидроокислами железа. Содержание её в составе щеберита значительно превышает допустимое по ГОСТ 8736-85 для бетонов, что является основной причиной складирования щеберита в отвалы. Как комплексный заполнитель в бетонах на клинкерных цементах и асфальтобетонах щеберит непригоден. Химический состав компонентов щеберита представлен в таблице 3.

Таблица 3: Химический состав щеберита

Наименование компонента щеберита	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Σ
1. Щебень	-	98,79	0,14	0,16	0,10	0,12	-	-	99,31
2. Песок	0,53	95,7	0,61	0,80	-	0,56	0,40	следы	98,07
3. Глина	6,86	79,54	8,72	3,21	следы	0,76	0,45	следы	99,44

Проведенными исследованиями было установлено, что тонкодисперсная составляющая щеберита активно взаимодействует со щелочным компонентом шлакощелочного вяжущего, образуя водонерастворимые соединения, что позволяет применять в шлакощелочных бетонах заполнители, содержащие до 20 % тонкодисперсных частиц, в том числе до 10 % глинистых от массы тонкомолотого шлака в составе бетона. Исходя из этого, были разработаны номинальные и рабочие составы шлакощелочного бетона на щеберите классов от С 8/10 до С 30/35 с объёмной плотностью 2000...2200 кг/м³. В качестве компонентов вяжущего применены отходы производства как местные, так и привозные. Наилучшие результаты получены на тонкомолотом доменном гранулированном шлаке поставки Амросиевского цементного комбината по ТУ 21-20-61-85.

На тонкомолотом ваграночном гранулированном шлаке Сумского завода «Центролит» получены бетоны класса до С 16/20. Наиболее приемлемым признан щелочной компонент вяжущего из отходов производства капролоктама Черкасского ПО «Азот» - плав соды кальцинированной по ТУ 113-03-479-86. В среднем бетон содержит (кг/м³): тонкомолотый гранулированный шлак – 410; щеберит – 1630; водный раствор плава соды кальцинированной плотностью по ареометру 1,20 г/см³ – 245л. Массовое внедрение шлакощелочного бетона на щеберите осуществлялось на объектах Глуховского, Путивльского, Кролевецкого районов. Бетонная смесь приготавливалась как на сезонных БСУ (Рис.2), так и на дооборудованных инвентарных БСУ (Рис.3).



Рис.2. Сезонный БСУ по приготовлению шлакощелочного бетона в смесителе принудительного действия V = 1000л.

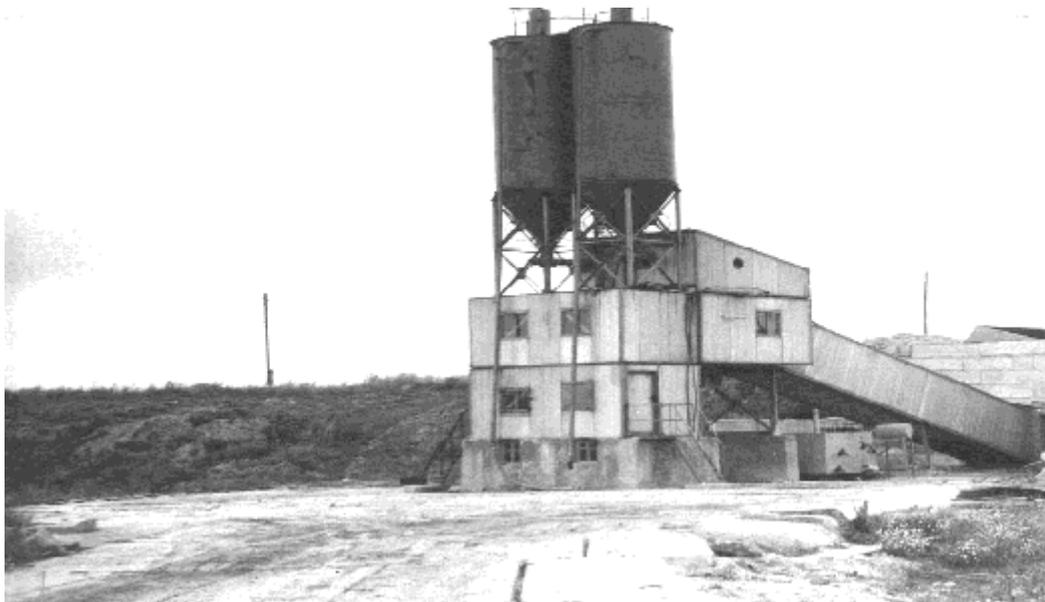


Рис.3. Инвентарный БСУ с установкой для шлакощелочного бетона.

На сегодня исследованы свойства шлакощелочного бетона на щеберите по прочности, морозостойкости, коррозионной стойкости, к воздействию попеременного увлажнения и высыхания, деформациям усадки и набухания; обобщён опыт приготовления бетона. На этой основе разработана установка для комплексно-механизированных процессов приготовления и подачи в дозаторы БСУ щелочных растворов затворения бетонной смеси (Рис.3). Изготовленные в мастерских собственными силами установки хорошо зарекомендовали себя в производстве. Рабочая документация – чертежи стадии КМД – имеется на кафедре строительного производства СНАУ.

Щеберит рекомендуем:

- в качестве комплексного заполнителя в шлакощелочных бетонах классов С8/10...С25/30, кроме предварительно напряженных конструкций;
- в качестве фосфогипсово-щеберитной смеси для дорожных одежд всех рекомендуемых выше типов (Рис. 1);
- в качестве несущего материала ствола набивных свай в композиции шлакощелочного фибробетона на щеберите.

Строительный песок на Сумщине разведан на 18-ти месторождениях, из которых на 11-ти он разрабатывается. Разведанные запасы песка строительного- 98 млн.м³. Добыча песка организована лишь в трёх районах – Сумском, Ахтырском и Кролевецком. Прогнозируемый объём на 2014 и 2015 г.г. составила 140 тыс. м³ в год. Природные недра в нашей стране принадлежат государству, но песок во многих регионах Сумщины копают без какого-либо оформления или лицензии. Большое количество песчаных карьеров не только загрязняет природный ландшафт, но и создаёт угрозу жизни

людей.

Заменив песок в шлакощелочных бетонах щеберитом Глуховского щебёночного карьера (отходами старых отвалов) возможно в прилегающих к Глуховскому району регионах с доставкой автомобильным и железнодорожным транспортом в требуемом производстве объёмах.

Подмыленный щелок является отходом мыловаренного производства. Он может поставляться в жидком виде в железнодорожных цистернах. Практика его применения показала, что в процессе транспортировки в цистерне образуется осадок, содержащий до 45% жирных кислот, до 5 тонн в цистерне ёмкостью 60м³. Осадок легко растворяется в подогретой до 80⁰С воде и для хранения не требует специальных ёмкостей, может транспортироваться автотранспортом, что очень удобно для использования его в малых удалённых растворосмесительных узлах.

Исследована возможность и разработаны рекомендации по применению подмыленного щёлка в качестве пластифицирующей добавки в цементно-песчаных и сложных кладочных растворах марок М25...М100, приготовленных на местных горных мелкозернистых песках с Мкр ≤ 1,1 [2]. Расход цемента в составе пластифицированного раствора можно выразить формулой

$$Q_{ц} = \alpha \sqrt{R_{сс}} - \epsilon, \text{ кг/м}^3$$

Где Q_ц – удельный расход цемента для заданной прочности строительного раствора на сжатие;

α – коэффициент, зависящий от прочности на сжатие строительного раствора;

ε – коэффициент, зависящий от вида применяемого пластификатора, качества песка и

вида цемента.		M 400	30
Значение коэффициента α по опытным данным:		M 500	26
Марка цемента	коэффициент α	Значение коэффициента ϵ приведено в таблице 4.	
M 300	35		

Таблица 4: Значение коэффициента ϵ для раствора

Марка цемента	Вид раствора	
	без пластификатора	С добавкой подмыленного щёлока
M300	3	23
M400	-8	14
M500	-15	3

Сравнительные данные по удельному расходу цемента, полученные по формуле 1 и принятые по лабораторным составам строительных растворов, приведены в таблице 5.

Таблица 5: Сравнительные данные по удельному расходу цемента в строительных растворах

Вид кладочного раствора	Удельный расход цемента, кг/м ³	
	По формуле 1	По лабораторному составу
1. Цементно-песчаный без пластификатора, прочностью на сжатие $R_{сж}$, кгс/см ²	25	172
	50	220
2. Цементно-песчаный с добавкой подмыленного щёлока, прочностью $R_{сж}$, кгс/см ²	25	130 (76%)
	50	207

Применение подмыленного щёлока в кладочных растворах ведёт к уменьшению удельного расхода цемента примерно 20%.

Технология приготовления строительного раствора с добавкой подмыленного щёлока почти не усложняется в сравнении без добавки. В случае использования твёрдого осадка он легко растворяется в подогретой воде до температуры 60...80⁰С из расчёта 3.5 кг осадка на 100л воды. Полученный раствор дозируется как жидкий подмыленный щёлок с 1.5%- ным содержанием жирных кислот. Пластификатор следует вводить в растворную смесь с водой затворения. Приготовленный пластификатор зимой следует хранить при положительной температуре.

Продолжительность перемешивания смеси в растворомешалке с применением подмыленного

щёлока не увеличивается в сравнении с обычной технологией. Приготовленный раствор к месту укладки не рекомендуется подавать с помощью растворонасоса по шлангам.

Выводы. Использование отходов промышленного производства значительно расширяет производственную базу и удешевляет строительство, положительно влияет на охрану окружающей среды. Имеющие резервы вторичного сырья в масштабах Сумской области дают возможность расширить их использование в разных видах строительства большинства районов области.

С целью дальнейшего расширения номенклатуры и объёма использования отходов производств необходимо провести обследование имеющихся отвалов и исследование возможности их использования в строительстве.

Список использованной литературы:

1. Кожушко В.П. Розробка і впровадження ресурсозберігаючої технології будівництва автомобільних доріг з використанням багатотонажних відходів виробництва мінеральних добрив, гірничодобувної та вугільної промисловості. / В.П.Кожушко, Л.П. Тарасенко, М.І.Кучма, М.Л.Міщенко // - Суми, СДУ – 1995-54с.
2. А.П. Павлов. Опыт внедрения подмыленного щёлока в строительных растворах / А.П. Павлов. - г.Харьков, Трест Харьковоргтехстрой, - 1970 - 4с.
3. А.П. Павлов. Комплексные исследования шлакощелочного вяжущего на щеберите / А.П. Павлов, - г.Сумы: Вісник СНАУ. – 2011. №10(15). – С.40-44.

Кожушко В.П., Павлов О.П., Ткаченко В.Б., Амбріян І.В. Використання в будівництві відходів промисловості

У даній статті узагальнені результати досліджень відходів промисловості виробництв і досвід використання їх у будівництві в Сумській області. Стаття містить рекомендації з використання в будівництві величезних відвалів відходів місцевих виробництв, серед яких: фосфогіпс ПО Хімпром, щеберит Глухівського щебеневого кар'єру. Це також стосується відходів виробництв інших

регіонів України: доменних гранульованих шлаків, плаву соди кальцинованої Черкаського ПО «Азот», подмиленого луѓу.

Розроблені конкретні технічні рішення по застосуванню цих відходів у сільськогосподарськїм і дорожньому будівництві; описані методику добору лабораторних і робочих составів бетонів і будівельних кладочних розчинів з їхнім застосуванням; складені робочі креслення (стадія КМД) деякого технологічного устаткування, розробленого на кафедрі будівельного виробництва й випробуваного в будівництві.

Ключеві слова: фосфогіпс, щеберит, фільтпресна пиль, шлаки, золи, плав соди, промислових основ.

Kozhushko V.P., Pavlov A.P., Tkachenko V.B., Ambaryan I.V. Use in construction industry waste

The industrial waste materials are formed as a result of industrial (technogenic) activity of mankind, and with constantly accruing volume. The volume of the technogenic waste materials formed during mining and conversion natural raw materials resources according traditionally established technology, is especially great.

These collateral (accompanying) products of the industrial production, differing by the constancy of structure and properties, are perspective for their further use, including for needs of construction. Their recycling gives in addition nature protection effect and direct economy through decreasing of the expenses for creating and maintenance of sailings, reduction of territories occupied with them, and also decreasing of harm from pollution of atmosphere and water resources. Therefore, using of industrial waste materials in construction processes is an actual problem.

On the basis of research of the departments of construction technologies of the Sumy national agrarian university and on the base of the analysis of the technical base of the construction organisations of the Sumy region was made the choice of the industrial wastes, which are ready for expedient to use in construction through economical, technical and technological cases.

For example:

- *phosphogypsum wastes of Sumy production association "Chimprom";*
- *shcheberit from Glukhov open-cast mine rubble;*
- *sailings of sugar factories (the filter-pressed dust);*
- *soda production wastes;*
- *a waste of soap-production manufacture (chinks of soap);*
- *local construction sand.*

It is incomplete nomenclature of a waste of Sumy region and it can be expended as by internal resources of the region, as from external sources.

Results of research of industrial waste materials and experience of their usage in building in Sumy region have been summarized in this article. It contains recommendations on using in building process of huge wastes dumps of local industrial enterprises and among them are: phosphogypsum (PA "Khimprom"), shcheberit (Glukhov Quarry), filter-press dust of sugar factories.

It also concerns industrial scraps in the other regions of Ukraine: blast-furnase granulated slags, calcium soda melt, easy lathering alkaline solution (Cherkassy PA "Azot").

Specific technical decisions on usage of these scraps in agriculture and road building have been worked out; methods of selection of laboratory and working compositions of concrete and building laying groats with their usage have been described; working drawings of some technological equipment worked out at building Production Chair and tested in construction branch have been created.

Key words: *phosphogypsum, shcheberit, filter-press dust, blast-furnase granulated slags, calcium soda melt, easy lathering alkaline solution, laying groats*

Дата надходження в редакцію: 15.10.14 р.

Рецензент: д.т.н., професор Симоновський В.І.