

2

На правах рукописи



Мольков Алексей Александрович



003055832

**УТИЛИЗАЦИЯ ФОСФОГИПСА В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА  
ТРУДНОГОРЮЧЕГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА**

25.00.36 – Геоэкология

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Нижний Новгород – 2007

**Научный руководитель**

доктор химических наук, профессор,

**Дергунов Юрий Иванович**

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор,  
член-корреспондент Российской академии  
архитектуры и строительных наук

**Губанов Леонид Никандрович,**

доктор химических наук, профессор

**Смирнова Лариса Александровна**

**Ведущая организация**

Нижегородский государственный политехнический университет

Защита состоится «13» апреля 2007 г. в «14<sup>00</sup>» на заседании диссертационного совета Д 212.162.02 при Нижегородском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Ильинская, 65, корпус V, аудитория 202.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат разослан «12» марта 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

кандидат технических наук, доцент



М.О. Жакевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время на Земле каждый день накапливаются миллионы тонн техногенных отходов. Среди них особый интерес представляют гипсосодержащие отходы. Промышленность России и стран СНГ насчитывает около 50 видов гипсосодержащих отходов.

Несмотря на то, что на большинстве предприятий стремятся к созданию мало- и безотходных технологий, на практике часто на 1 тонну полезной продукции образуется несколько тонн гипсосодержащих отходов. Самым распространенным гипсосодержащим отходом во всем мире является фосфогипс. В настоящее время накоплено значительное количество фосфогипса, который, как правило, хранится в отвалах. Необходимость транспортирования и хранения фосфогипса заметным образом усложняет эксплуатацию предприятий и даже при соблюдении всех требований органов санитарного надзора ухудшает санитарное состояние площадки завода и экологическую обстановку прилегающей к нему территории. Фосфогипс отравляет почву и водоемы содержащимися в нем растворимыми примесями фтора и фосфорной кислоты. Для создания отвалов фосфогипса приходится постоянно отчуждать большие участки земель, иногда обрабатываемые, причем эти площадки нередко превышают размеры промышленных площадок самих предприятий.

В связи с этим разработка эффективной рациональной технологии переработки и утилизации фосфогипса, позволяющей исключить его экологическую опасность, является актуальной проблемой как в России, так и за рубежом.

В результате исследований разработана экологически безопасная технология утилизации фосфогипса за счет его комплексного использования в технологии полимерных теплоизоляционных строительных материалов, разработан способ повышения огнестойкости пенополиуретана (ППУ), за счет чего снижается его пожарная и экологическая опасность, а также значительно расширяется область применения. Данный принцип должен улучшить геоэкологическую обстановку на предприятиях, отходом которых является фосфогипс, и обеспечить в конечном итоге понижение себестоимости товарной продукции.

**Цель и задачи исследований.** Целями исследования являются разработка экологически безопасной технологии переработки фосфогипса при использовании последнего в качестве наполнителя для жестких пенополиуретанов, а также определение направлений применения полученных при этом композиционных материалов в строительстве.

Для достижения поставленных целей требовалось решить ряд конкретных задач:

- изучить физико-химические свойства фосфогипса. Исследовать зависимость между составом гипсосодержащего сырья и показателями качества продукции на его основе;

- проанализировать существующие технологии переработки фосфогипса и разработать наиболее экологически безопасную технологию производства композиционного материала с использованием фосфогипса и жестких пенополиуретанов;

- исследовать потребительские свойства композиционного материала, полученного по предложенной технологии, и определить возможность его применения в строительной индустрии;

- разработать технологический регламент по производству изделий из композиционного материала на основе наполненного пенополиуретана. Дать экономическое обоснование целесообразности применения данного способа производства теплоизоляционного композиционного материала.

**Научная новизна** выполненных исследований и полученных результатов заключается в следующем:

- научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность решения важной эколого-технологической проблемы обезвреживания и переработки гипсосодержащих отходов за счет их введения в качестве наполнителей в жесткие пенополиуретаны;

- разработана экологически безопасная и безотходная технология утилизации фосфогипса;

- разработан трудногорючий композиционный материал на основе жесткого пенополиуретана и гипсосодержащих отходов, в том числе фосфогипса, который пригоден для применения в качестве теплоизоляции строительных конструкций;

- определена взаимосвязь между структурой пенополиуретана и вводимыми добавками: антипиреном и гипсосодержащим наполнителем;

- определена зависимость между природой добавок (антипирена и гипсосодержащего наполнителя) и физико-механическими свойствами разработанного композиционного материала.

**Практическое значение.** В результате исследований установлена целесообразность обезвреживания и переработки гипсосодержащих отходов введением их в пенополиуретан. Разработана промышленная технология производства композиционного материала на основе пенополиуретана, наполненного фосфогипсом. Получен полимерный композит, качественные показатели которого пригодны для создания строительных материалов, используемых для целей теплоизоляции жилых и промышленных зданий, холодильных камер, различных трубопроводов. Отход химической промышленности – фосфогипс – используется полностью без дополнительной обработки в качестве наполнителя для пенополиуретана. Методика получения наполненных жестких пенополиуретанов используется в учебном процессе.

**Реализация результатов исследований.** Результаты диссертационной работы использованы при выпуске опытных партий трудногорючего наполненного пенополиуретана на ООО «ПРОП-УРЕТАН», г. Радужный Владимирской области.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на международном научно-промышленном форуме «Великие реки - 2005»,

г. Н.Новгород, 2005 г.; на XI Нижегородской сессии молодых ученых «Технические науки», г. Н.Новгород, 2006 г.; на международной научно-технической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика», г. Пенза, 2006 г.; на международной научно-практической интернет-конференции «Проблемы создания и совершенствования строительных и дорожных машин», г. Белгород, 2006 г.

**На защиту выносятся:**

- способ улучшения экологической обстановки за счет рациональной переработки и утилизации вторичного ресурса – фосфогипса – с получением на его основе трудногорючего пенополиуретана;
- результаты научных и экспериментальных исследований по переработке и утилизации гипсосодержащих отходов;
- технология получения теплоизоляционного материала на основе пенополиуретана, наполненного фосфогипсом, обладающего повышенной огнестойкостью и улучшенными эксплуатационными характеристиками: по прочности и водопоглощению.

**Публикации.** По материалам выполненных исследований подано 2 заявки на получение патента РФ, опубликовано 10 печатных работ, в том числе 9 статей (одна из перечня изданий рекомендованных ВАК РФ).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа имеет общий объем 177 страниц машинописного текста, содержит 19 таблиц, 49 рисунков, библиографический список из 140 наименований и приложения.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, ее научная новизна и практическая значимость, определены цель и задачи исследований.

В первой главе проводится аналитический обзор зарубежного и отечественного опыта в области переработки фосфогипса. Особое внимание при этом уделяется анализу влияния фосфогипса на окружающую среду и способам минимизации этого воздействия.

Самым распространенным гипсосодержащим отходом во всем мире является фосфогипс. При производстве ортофосфорной кислоты и суперфосфата путем разложения фосфатного сырья серной кислотой образуется промышленный отход, состоящий из сульфата кальция с примесями фосфора и фтора.

Проблеме переработки гипсосодержащих отходов химической промышленности посвящены работы Ю.Г. Мещерякова, П.П. Будникова, Ю.М. Баженова, П.И. Баженова, П.Ф. Гордашевского, М.Е. Грановского, А.В. Волженского, П.В. Классена и др.

Отмечено, что способы хранения гипсосодержащих отходов, наиболее практикуемые в настоящее время, имеют ряд недостатков. Гипсосодержащие отходы захороняются в поверхностных хранилищах, не оборудованных средствами защиты окружающей среды от фильтрационных вод, испарений и

пылевых выбросов. Несмотря на то, что в данных отходах не содержится высокотоксичных веществ, остаются проблемы с их складированием. При этом происходит отчуждение больших площадей, сельскохозяйственных угодий, создается угроза их засоления, минерализации подземных вод прилегающих территорий и ухудшение гидрохимического режима близлежащих водоемов. Для создания отвалов фосфогипса приходится постоянно отчуждать большие участки земель, иногда обрабатываемые, причем эти площадки нередко превышают размеры промышленных площадок самих предприятий.

Проведен обзор существующих технологий переработки фосфогипса. Содержание  $\text{CaSO}_4$  в фосфогипсе сопоставимо с количеством  $\text{CaSO}_4$  в природном гипсе, поэтому более рациональным представляется использование фосфогипса в промышленности строительных материалов.

Одним из основных направлений утилизации фосфогипса является получение на его основе гипсовых вяжущих.

По возможному объему переработки фосфогипса второе место, после производства гипсовых вяжущих веществ, занимает его использование в технологии портландцемента в качестве регулятора срока схватывания, в качестве минерализатора в процессе обжига цементного клинкера, а также для получения гидравлических добавок.

Однако практически все технологии, направленные на переработку фосфогипсов, связаны с введением дополнительных технологических операций, что приводит к значительному усложнению технологии и соответственно к дополнительным капитальным затратам. По этой причине материалы и изделия из полутного продукта не могут конкурировать с аналогичной продукцией на основе природного гипсового камня.

Нами предлагается способ переработки фосфогипса путем введения его в состав пенополиуретана совместно с антипиреном по экологически безопасной технологии. За счет данного наполнения возможно получение труднотопящего теплоизоляционного пенополиуретана с улучшенными физико-механическими свойствами.

Также в главе рассмотрены вопросы эффективности применения теплоизоляционного пенополиуретана, особенности его производства и основные свойства.

Во второй главе приведены характеристики применяемых материалов и описана методика экспериментальных исследований.

В исследованиях использовались пробы фосфогипса Воскресенского производственного объединения «Воскресенские минеральные удобрения». Параллельно проводились эксперименты по применению в качестве наполнителя гипсовой муки – молотого природного гипсового камня Бебьевского месторождения Нижегородской области. Химический состав используемого в работе фосфогипса и природного гипса по основным оксидам и соединениям приведен в табл. 1.

Химический состав гипсосодержащих наполнителей

Вид наполнителя	CaO	SO <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (хим. связ.)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , суммар- ное	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , водо- раствори- мое	F
Фосфогипс	35,0- 39,0	38,0- 39,0	0,0	0,22	0,5	19,9	1,2	0,6	0,3-0,5
Природный гипс	31,9	45,37	0,71	0,59	1,5	19,93	0,0	0,0	0,0

Для получения пенополиуретана использовались следующие компоненты:

- в качестве полиэфирполиола (компонент «А») – лапрол марки 564 с молекулярной массой около 500 ед., полученный на основе окиси этилена и окиси пропилена;

- в качестве полиизоцианата (компонент «Б») – «Супрасек 5005» производства фирмы Хансман США. «Супрасек 5005» является смесью 2,4- и 4,4-изомеров дифенилметандиизоцианата (MDI) со средней функциональностью 2,7;

- в качестве катализатора аминный активатор – диметилэтанолламин;

- для снижения горючести пенополиуретана использовали антипирен «расширенный графит» марки РГ-М, полученный обработкой графита серной кислотой с размером частиц не более 50...100 мкм.

Во всех экспериментах в качестве вспенивателя применялась вода, что является положительным фактором с экологической точки зрения, т.к. позволило уйти от использования легкокипящих жидкостей, таких как фреоны, приводящих к разрушению озонового слоя и наносящих тем самым значительный экологический урон.

Исследования свойств наполнителей и пенополиуретана проводились по стандартным методикам, в том числе с использованием дифференциально-термического (рис. 1) и микроскопического анализов.

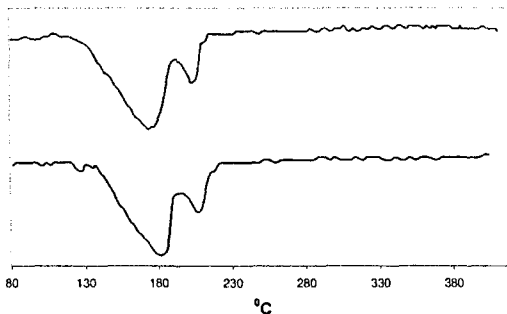


Рис. 1. Термограммы – ДТА гипсосодержащих наполнителей:  
верхняя кривая – гипсовый камень, нижняя – фосфогипс

В третьей главе приводятся результаты разработки способа получения теплоизоляционного материала на основе наполненного фосфогипсом

пенополиуретана с улучшенными эксплуатационными свойствами. Проведены исследования по выявлению оптимального соотношения полиэфирполиола и полиизоцианата для получения пенополиуретана с оптимальными свойствами (прочность, средняя плотность).

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик строительного теплоизоляционного материала является его огнестойкость. Пенополиуретан, как правило, относится к горючим материалам средней воспламеняемости. Улучшение пожарно-технических характеристик материала относится к вопросам геоэкологии, т.к. служит обеспечением эксплуатационной и экологической безопасности материалов и объектов в целом.

Обычно для снижения пожарной опасности пенополиуретанов применяют введение минеральных наполнителей или антипиренов. Анализ существующих методов повышения огнестойкости пенополиуретана показал необходимость поиска более эффективного приема повышения огнестойкости пенополиуретана, т.к. с помощью распространенных способов обычно удается получить лишь самозатухающий материал.

Повышение огнестойкости в нашем случае достигается тем, что пористый теплоизоляционный материал получают путем дозирования и тщательного непрерывного перемешивания составляющих: вспенивающегося пенополиуретана, гипсосодержащего наполнителя и антипирена. Нами предложено вводить в один из компонентов пенополиуретановой системы антипирен и наполнитель, в качестве которых используют мелкодисперсный порошок фосфогипса (или природного гипса), расширенный графит, а затем в полученную смесь добавлять второй компонент пенополиуретановой системы.

Добиваясь повышения огнестойкости, необходимо сохранить другие основные характеристики пенополиуретана. С этой целью у образцов пенополиуретана определялись следующие свойства: средняя плотность, предел прочности при сжатии, водопоглощение по объему и коэффициент открытой пористости.

Наполнитель, введенный во вспениваемую композицию, как правило, влияет на процессы, протекающие на всех стадиях формирования полимерной пены, изменяя тем самым макроструктуру и, следовательно, свойства пенополимера.

С целью определения влияния наполнителей на физико-механические свойства пенополиуретана была проведена серия опытов по наполнению его фосфогипсом, природным гипсовым камнем, расширенным графитом, доломитовой мукой и глиной. Перед введением наполнителей в полимер они подвергались измельчению в лабораторной шаровой мельнице до получения порошков с удельной поверхностью 5200...6000 см<sup>2</sup>/г.

Зависимости средней плотности пенополиуретана и предела прочности при сжатии от количества и вида вводимого в пенополиуретан наполнителя приведены на рис. 2 и 3.

Из представленных данных видно, что по мере увеличения содержания в смеси гипсосодержащего наполнителя, наряду с увеличением средней плотности, значительно повышаются прочностные показатели материала. При

введении 50 % гипсовой муки прочность при 10 % деформации возрастает в 2 раза. Микрофотографии структуры материала, наполненного гипсосодержащим наполнителем, представлены на рис. 4.

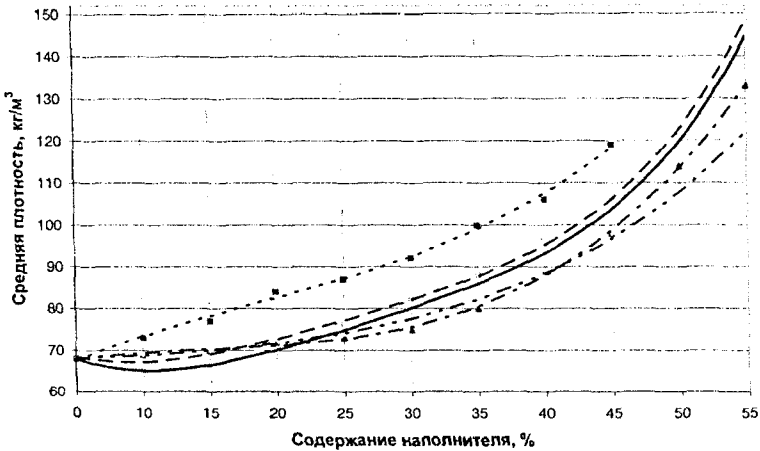


Рис. 2. Влияние содержания наполнителя на среднюю плотность пенополиуретана:

— гипсовая мука; — фосфогипс;  
 - - - доломитовая мука; - - - глина;  
 ..... - расширенный графит

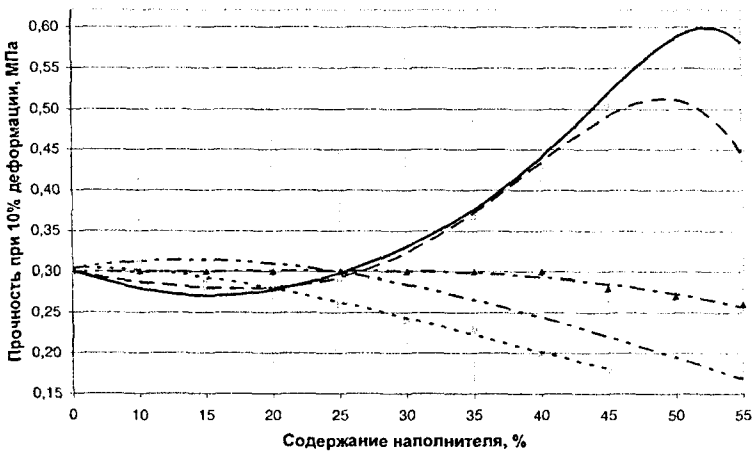


Рис. 3. Влияние содержания наполнителя на предел прочности при 10% деформации пенополиуретана (обозначения кривых аналогично рис. 2)

При увеличении в 100 раз видно, что у образцов пенополиуретана с содержанием наполнителя 20...60 % наблюдается уменьшение размера пор. Так, в образце пенополиуретана без наполнителя (рис. 4, а) размеры ячеек лежат в интервале 0,09...0,38 мм, а в пенополиуретане с содержанием

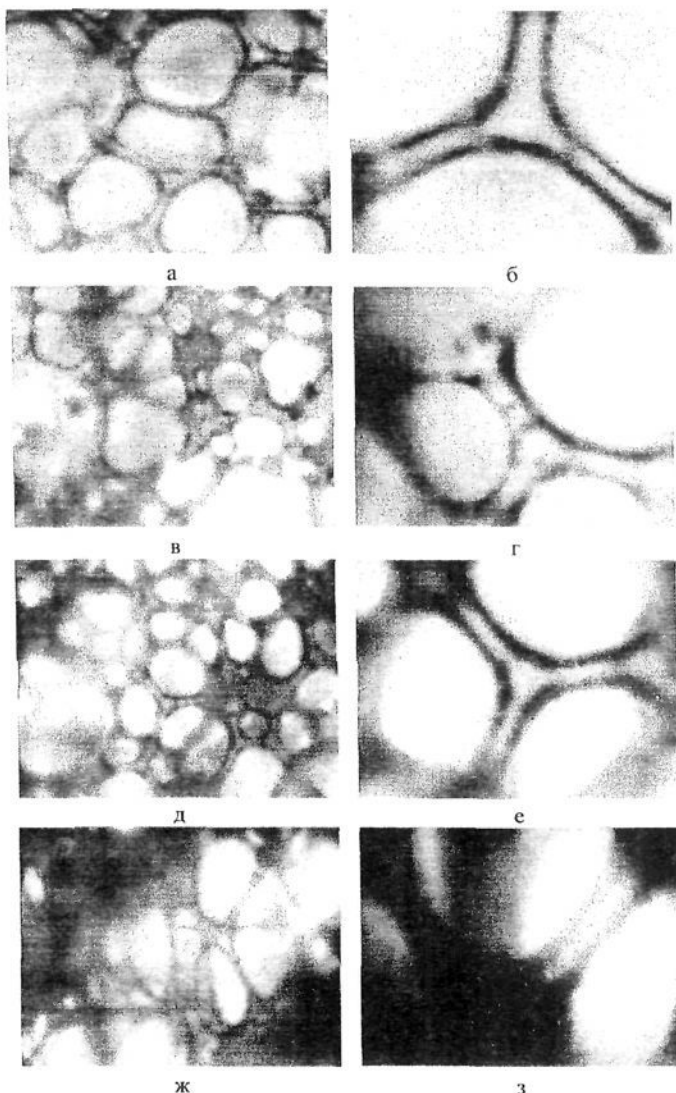


Рис. 4. Структура и тяже пенополиуретана с гипсосодержащим наполнителем соответственно:

*а, б* – 0%; *в, г* – 20%; *д, е* – 35%, *ж, з* – 60% (увеличение *а, в, д, ж* –  $\times 100$ ; *б, г, е, з* –  $\times 340$ )

наполнителя в количестве 35% (рис. 4, д) 0,06...0,22 мм.

Одновременно с уменьшением размера ячеек при наполнении происходит увеличение толщины межпоровых перегородок с 0,013...0,023 мм у пенополиуретана без наполнителей, до 0,017...0,029 мм – у пенополиуретана

с 35%-м содержанием гипсовой муки, при размере частиц наполнителя 0,003...0,009 мм. Введение доломитовой муки и глины сопровождается менее значительным по сравнению с гипсовым камнем и фосфогипсом увеличением средней плотности, но существенно снижает прочностные показатели. Аналогичный эффект, но со значительно большей потерей прочности, наблюдается при введении расширенного графита.

Таким образом, была показана целесообразность введения гипсосодержащих наполнителей в пенополиуретан. Эффективным является введение гипсосодержащих наполнителей в количестве от 25 до 50% по массе, при этом получаемый материал обладает повышенными прочностными показателями, закрытоячеистым строением и водопоглощением 3...4 % по объему.

Затем было определено влияние гипсосодержащего наполнителя, введенного совместно с антипиреном, на физико-механические свойства пенополиуретана. Для этого была поставлена серия экспериментов по наполнению 10...50 % по массе фосфогипсом и фиксированными количествами расширенного графита 5%, 10% и 15% по массе от массы полимера.

Зависимости средней плотности пенополиуретана и предела прочности при сжатии от количества вводимого в пенополиуретан наполнителя приведены на рис. 5 и 6 соответственно.

Из графических зависимостей следует, что введение в пенополиуретан совместно с антипиреном гипсосодержащего наполнителя позволяет компенсировать разрушающее действие расширенного графита. Т.к. содержание антипирена в полиуретане невысокое (5...15% от массы полимера), снижение прочностных показателей, оказываемое графитом, невелико, в то время как упрочнение полимерной структуры за счет введения гипсосодержащего наполнителя оказывается весьма значительным.

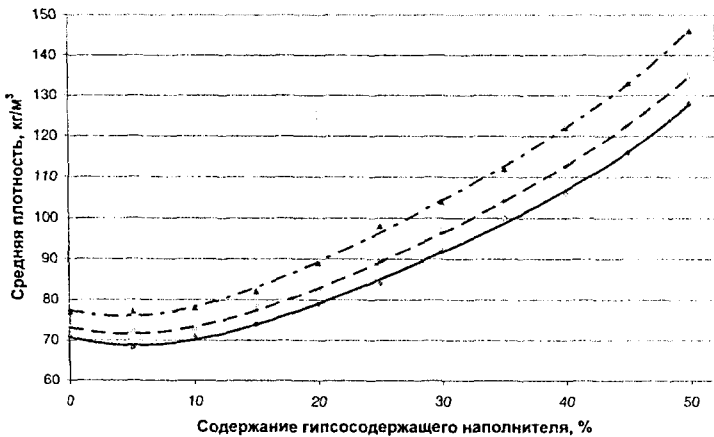


Рис. 5. Влияние содержания комплексного наполнителя на среднюю плотность пенополиуретана при содержании ПГ:

— 5%; - - - 10%; - · - · 15%

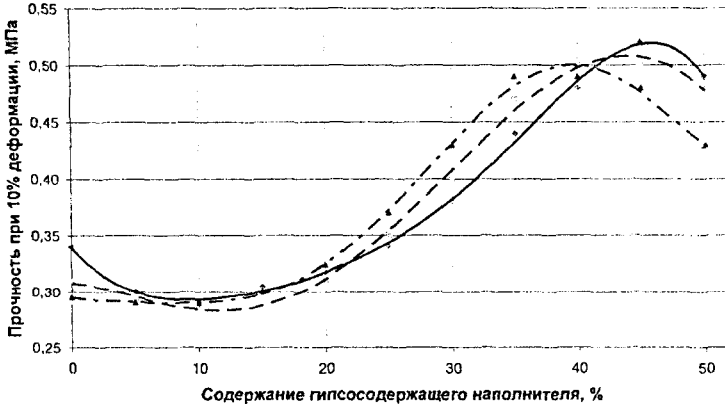


Рис. 6. Влияние содержания комплексного наполнителя на прочность при 10% деформации пенополиуретана (обозначения кривых аналогично рис. 5)

Наиболее важной эксплуатационной характеристикой теплоизоляционного материала, отражающей его эффективность, является теплопроводность. Была проведена серия экспериментов по выявлению влияния количества наполнителей (гипсосодержащего и расширенного графита) на коэффициент теплопроводности пенополиуретана. Результаты испытаний образцов показаны на рис. 7.

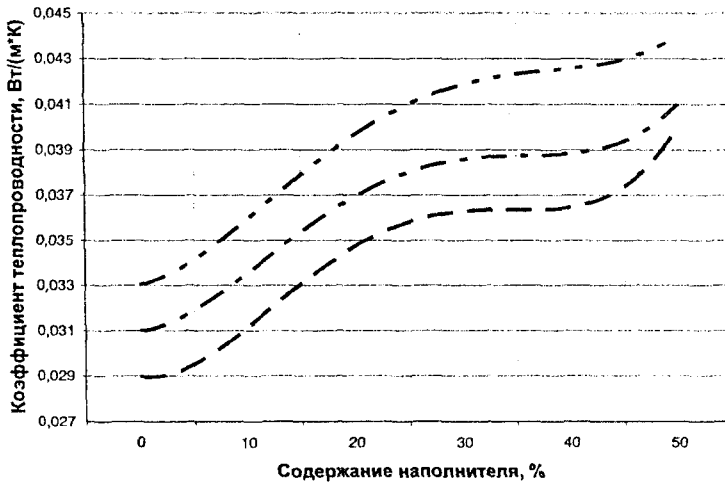


Рис. 7. Влияние наполнителей на коэффициент теплопроводности пенополиуретана, модифицированного гипсовой мукой и расширенным графитом соответственно:  
 - - - - 5%;      - · - · - 10%;      ······ - 15%

При наполнении пенополиуретана комплексом гипсосодержащий наполнитель – антипирен происходит некоторое снижение теплотехнических характеристик пенопласта. В среднем при содержании фосфогипса в полимере до 45% по массе наблюдалось увеличение коэффициента теплопроводности на 0,008 Вт/(м·К), 0,009 Вт/(м·К) и 0,012 Вт/(м·К), при содержании антипирена – 5%, 10% и 15% по массе от массы полимера соответственно. Но при этом получаемый материал также имеет улучшенные физико-механические свойства и относится к эффективным теплоизоляционным материалам.

В четвертой главе экспериментально показано улучшение пожарно-технических характеристик пенополиуретана, вследствие введения в его состав гипсосодержащих наполнителей и антипиренов.

Для определения пожарно-технических характеристик модифицированного наполнителями пенополиуретана была проведена серия экспериментов. Пожарно-технические характеристики определялись на образцах пенополиуретана, наполненного гипсосодержащим сырьем, расширенным графитом, полифосфатом аммония и комплексом расширенный графит – гипсосодержащий наполнитель. Испытания проводились по ГОСТ 12.1.044-89 в специально изготовленной установке «огневая труба». Добиваясь снижения горючести, необходимо следить за тем, чтобы физико-механические и другие эксплуатационные свойства получаемого теплоизоляционного материала не ухудшались. С этой целью перед проверкой пожарно-технических характеристик получаемого нами композиционного материала проводились исследования по выявлению оптимальных составов для получения образцов с высокими эксплуатационными свойствами.

На первом этапе было решено проверить влияние антипиренов – расширенного графита и полифосфата аммония, - а также минерального наполнителя (содержащего в своем составе химически связанную воду) на горючесть пенополиуретана. С этой целью были проведены опыты по наполнению пенополиуретана обозначенными наполнителями. Расширенный графит был выбран нами в качестве основного антипирена, с которым проводились эксперименты, полифосфат аммония был использован для получения сравнительных результатов. При испытании фиксировали потерю массы при горении и максимальную температуру газообразных продуктов горения. Материал относится к трудногорючим, если потеря массы не более 60%, а максимальная температура газообразных продуктов горения не превышает 260°C. Результаты испытания образцов наполненного пенополиуретана представлены на рис. 8.

Из результатов испытаний видно, что образцы пенополиуретана, наполненного антипиренами, имеют повышенную огнестойкость в сравнении с ненаполненными, что говорит о эффективности их введения в пенополиуретан. Введением расширенного графита в количестве 30% по массе можно получить трудногорючий пенополиуретан. Аналогичный результат получается при введении полифосфата аммония в количестве 35% по массе.

а)

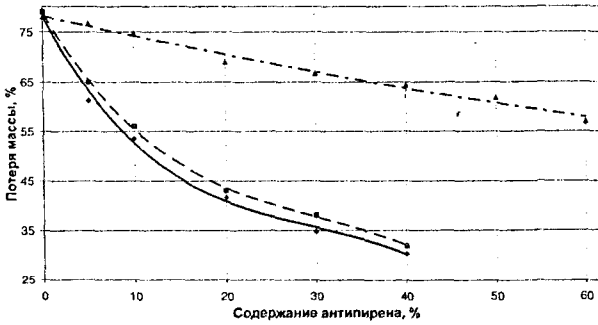
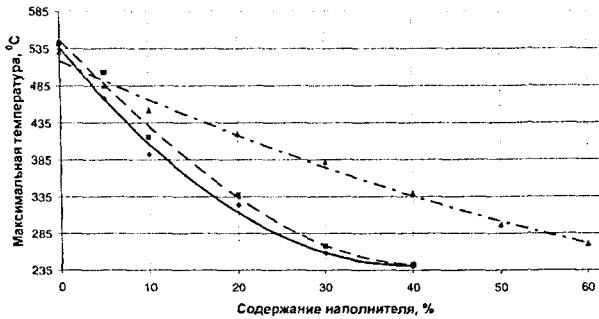


Рис. 8. Влияние содержания антипиренов и наполнителя на а) потерю массы при горении, б) максимальную температуру газообразных продуктов горения ППУ:

б)



— расширенный графит;  
 - - - полифосфат аммония;  
 · · · · гипсосодержащий наполнитель

Анализируя данные исследования, можно сделать следующие выводы. Введением в пенополиуретан антипиренов можно получить трудногорючий теплоизоляционный материал, но это достигается при использовании больших количеств (30...35 % по массе) антипиренов. Высокая концентрация антипиренов в полимере приводит к резкому ухудшению физико-механических свойств пенополиуретана, что, в свою очередь, приведет к низкой конкурентной способности получаемого теплоизоляционного материала. Кроме того, сравнивая результаты исследования физико-механических свойств и пожарно-технических характеристик расширенного графита и полифосфата аммония, можно сделать вывод о большей пригодности расширенного графита для снижения горючести пенополиуретана, т.к. при наполнении полифосфатом аммония происходит резкое снижение физико-механических свойств пенопласта и для получения аналогичных с расширенным графитом пожарно-технических характеристик требуется значительно больший его расход. Также во время эксплуатации пенополиуретана, модифицированного полифосфатом аммония, возможно увеличение горючести материала, поскольку подобные антипирены способны вымываться или иным способом выделяться из материала. Следует также иметь в виду, что пенопласты, содержащие соли аммония, обладают высокой коррозионной активностью, что

затрудняет их применение в строительстве.

Модификация пенополиуретана минеральным наполнителем ведет к улучшению пожарно-технических характеристик. При введении в пенополиуретан гипсосодержащего наполнителя в количестве 5...60 % по массе наблюдается постепенное снижение потери массы образцов при горении и снижение максимальной температуры газообразных продуктов горения. Данные обстоятельства объясняются тем, что при нагревании гипсового наполнителя происходит его эндотермическое разложение с выделением гидратной воды. При этом происходит снижение температуры газообразных продуктов горения и ускоренное коксование полимера.

Однако модификация пенополиуретана минеральным наполнителем является недостаточной для существенного снижения горючести, т.к. максимальное приращение температуры газообразных продуктов горения превышает 60°C и, согласно принятой методике испытаний, материал относится к горючим.

Следующий этап исследований состоял в одновременном введении в пенополиуретан гипсосодержащего наполнителя и антипирена. Для проведения эксперимента по вышеизложенной методике были изготовлены образцы пенополиуретана, содержащие в своем составе антипирен – расширенный графит в количестве 5, 10 и 15 % (по массе от массы полимера) и гипсосодержащий наполнитель, количество которого варьировалось от 10 до 50% (по массе от массы композиции). Результаты исследований изображены на рис. 9.

Для установления влияния комплексного наполнителя на пожарно-технические характеристики проводилось планирование полнофакторного эксперимента  $3^{(2-0)}$ . Зависимость потери массы при горении и максимальное приращение температуры от количества наполнителей описываются уравнениями:

$$\Delta m = 75,6111 - 1,7333 \cdot C_{\text{ант}} - 0,4833 \cdot C_{\text{г.н.}}; \quad (1)$$

$$\Delta t = 374,63 - 30,608 \cdot C_{\text{ант}} - 7,292 \cdot C_{\text{г.н.}} + 0,183 \cdot C_{\text{ант}} \cdot C_{\text{г.н.}} + 0,92 \cdot C_{\text{ант}}^2 + 0,051 \cdot C_{\text{г.н.}}^2, \quad (2)$$

где  $\Delta m$  – потеря массы при горении;  $\Delta t$  – максимальное приращение температуры;  $C_{\text{ант}}$  – концентрация антипирена;  $C_{\text{г.н.}}$  – концентрация гипсосодержащего наполнителя.

Анализ данных, полученных при определении пожарно-технических характеристик, свидетельствует о значительном усилении антипиреющего действия расширенного графита. Оптимальным количеством вводимого в пенополиуретан антипирена является 10% по массе от массы полимера при содержании гипсосодержащего наполнителя в количестве 30%. При этом удается получить высокие пожарно-технические характеристики при невысоком содержании минерального наполнителя. Такой материал имеет среднюю плотность 71 кг/м<sup>3</sup>, предел прочности при 10% деформации 0,15 МПа, коэффициент теплопроводности 0,035 Вт/м·К и относится к трудногорючим материалам. Использование антипирена сверх указанного количества является нерациональным, т.к. происходит некоторое ухудшение физико-механических свойств, в частности значительно увеличивается теплопроводность и возрастает стоимость материала.

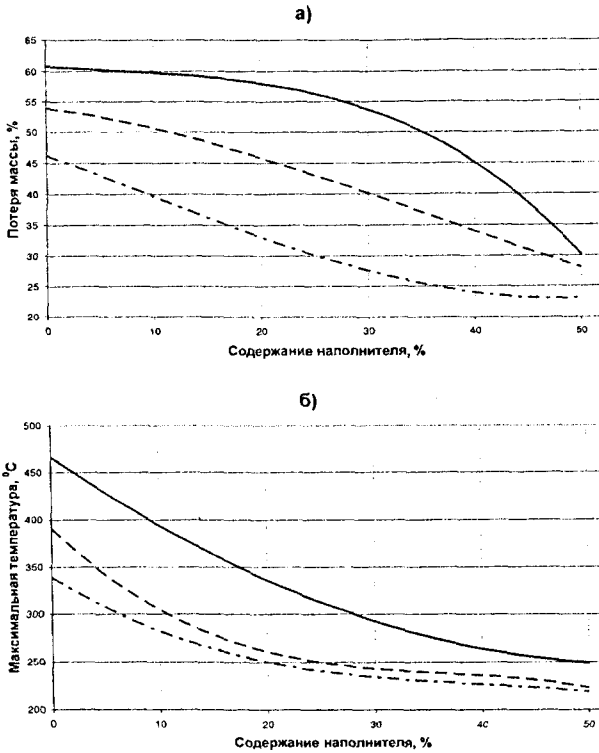


Рис. 9. Влияние содержания комплексного наполнителя на а) потерю массы при горении и б) максимальную температуру газообразных продуктов горения ППУ:

— 5%;  
 - - - 10%;  
 - · - · 15%

В пятой главе рассмотрена практическая эффективность применения разработанного нами труднгорючего пенополиуретана в строительстве. Представлены варианты использования полученного композиционного материала в качестве теплоизоляционного слоя в наружных стенах жилых зданий. Разработаны схемы утепления трубопроводов, а также рассмотрена возможность утепления холодильных промышленных установок.

Произведен теплотехнический расчет с использованием в качестве утеплителей пенополиуретана, пенополиуретана, наполненного комплексом антипирен — гипсосодержащий наполнитель, пенополистирола и минераловатной плиты.

Приведена сравнительная оценка эффективности применения полученного модифицированного пенополиуретана в сравнении с другими эффективными теплоизоляционными материалами. Полученные результаты расчетов сведены в табл. 2.

Согласно полученным данным, приведенным в табл. 2, можно сделать вывод, что самым эффективным теплоизоляционным материалом является пенополиуретан, вследствие его более высоких теплозащитных свойств.

Однако полученный нами композиционный материал более эффективен в

качестве теплоизолирующего слоя рассмотренных конструкций в сравнении с другими, применяемыми в настоящее время теплоизоляционными материалами.

Таблица 2

Сравнительные характеристики теплоизоляционных материалов

Тип конструкции	Толщина теплоизоляционного слоя, мм			
	Пенополиуретан: $\rho_m = 70 \text{ кг/м}^3$ , $\lambda = 0,028 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$	Модифицированный пенополиуретан: $\rho_m = 71 \text{ кг/м}^3$ , $\lambda = 0,035 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$	Пенополистирол: $\rho_m = 50 \text{ кг/м}^3$ , $\lambda = 0,041 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$	Минераловатные плиты: $\rho_m = 75 \text{ кг/м}^3$ , $\lambda = 0,047 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$
Наружная стена жилого здания	69	86	101	116
Наружная стена холодильной камеры	129	161	189	217
Теплоизоляция трубопровода	10	12	–	17

Таким образом, можно резюмировать, что при наполнении пенополиуретана комплексом гипсосодержащий наполнитель – антипирен теплопроводность полученного композиционного материала повышается незначительно. С учетом более высоких физико-механических и эксплуатационных характеристик полученный нами композиционный материал, в сравнении с используемыми в строительстве минераловатными изделиями и пенополистиролом, имеет большую эффективность в качестве теплоизоляционного слоя наружных стен зданий, промышленных холодильных установок и трубопроводов.

В шестой главе осуществлена разработка технологического регламента и технологических предложений на проектирование и строительство экспериментального цеха по выпуску труднгорючего пенополиуретана мощностью 3 тыс. м<sup>3</sup> в год. Технологическая схема, по которой осуществляется производство труднгорючего пенополиуретана, представлена на рис. 10.

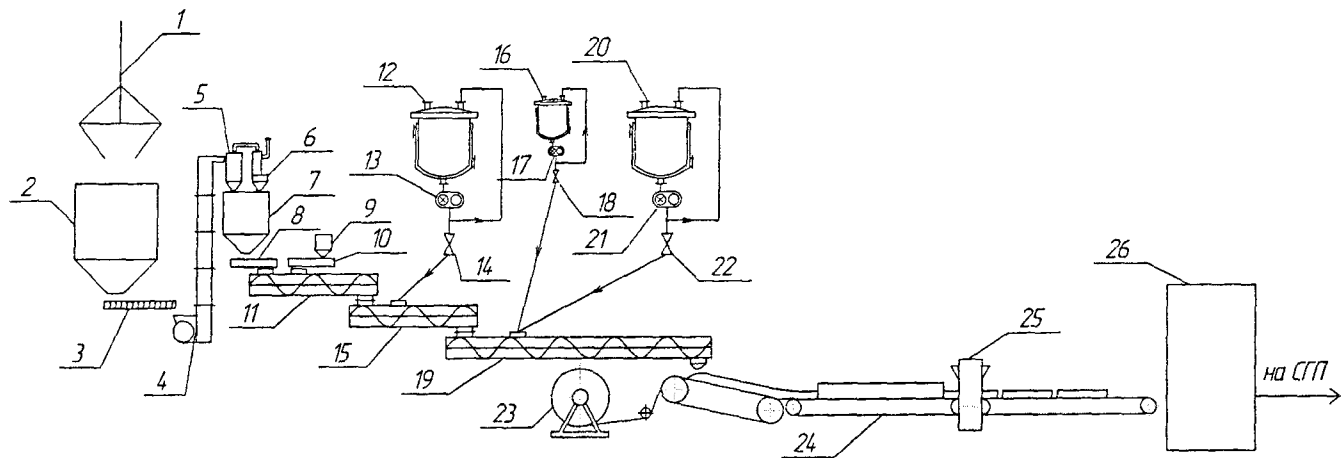


Рис. 10. Технологическая схема производства трудногорючего пенополиуретана:

1 – грейферный кран; 2, 7, 9 – бункер; 3 – пластинчатый питатель; 4 – шахтная мельница; 5 – батарея циклонов; 6 – рукавный фильтр; 8 – дозатор наполнителя; 10 – дозатор антипирена; 11, 15 – шнековый смеситель; 12 – емкость с компонентом «А»; 13, 17, 21 – насосы; 14, 18, 22 – дозаторы жидких компонентов; 16 – емкость с активационной смесью; 19 – шнековый смеситель с раздаточным устройством; 20 – емкость с компонентом «Б»; 23 – рулон бумаги; 24 – формовочная машина; 25 – приспособление для резки; 26 – камера выдерживания

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Изучены российские и зарубежные направления переработки гипсосодержащих отходов химической промышленности и установлены основные источники гипсосодержащих отходов, в частности фосфогипса. Показано, что эффективным методом переработки и утилизации фосфогипса является его введение в жесткие пенополиуретаны для получения теплоизоляционного материала, пригодного для использования в строительной индустрии.

2. Исследованы физико-химические свойства фосфогипса и показано, что его введение в жесткий пенополиуретан улучшает физико-механические свойства последнего, в том числе: прочностные показатели повышаются на 80...100 %, водопоглощение по объему составляет 3...4 %, материал имеет закрытоячеистое строение, полностью исчезают воздушная и водная усадки.

3. Разработан оригинальный способ получения трудногорючего пенополиуретана за счет введения в пенополиуретановую композицию комплексного наполнителя, включающего гипсосодержащий компонент (в количестве 30...40 % по массе) - антипирен (в количестве 10 % по массе от массы полимера). Показано, что при введении в пенополиуретан фосфогипса, содержащего в своем составе химически связанную воду, значительно повышается эффективность антипирена.

4. Разработана технология производства трудногорючего наполненного теплоизоляционного пенополиуретана с высокими экологическими и экономическими показателями. Для получения трудногорючего пенополиуретана используется гипсосодержащий отход, а также расширяется область применения получаемого высокоэффективного теплоизоляционного материала за счет использования практически не утилизируемых отходов химической промышленности.

5. Проведен сравнительный анализ эффективности применения в качестве теплоизоляции разработанного материала ( $\lambda = 0,037 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  при  $\rho = 71 \text{ кг/м}^3$ ) в сравнении с теплоизоляционными аналогами. Показано, что трудногорючий пенополиуретан более эффективен в качестве теплоизоляции по сравнению с используемыми в настоящее время пенополистиролом ( $\lambda = 0,041 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  при  $\rho = 50 \text{ кг/м}^3$ ) и минераловатными ( $\lambda = 0,047 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  при  $\rho = 75 \text{ кг/м}^3$ ) изделиями.

6. Разработан технологический регламент на производство указанного материала, а также составлены предложения на проектирование и строительство экспериментального цеха по выпуску трудногорючего пенополиуретана мощностью 3 тыс. м<sup>3</sup> в год.

### Список публикаций по теме диссертации

1. Пат. (заявка) Российская Федерация. Способ получения огнестойкого пенополиуретана / В. П. Сучков, Ю. И. Дергунов, А. А. Мольков [и др.]. - №2006108354/04(009081) ; заявл. 16.03.2006.

2. Пат. (заявка) **Российская Федерация**. Способ получения огнестойкого наполненного пенополиуретана / В. П. Сучков, А. А. Мольков, Ю. И. Дергунов. - № 2006139455/04(043014) ; заявл. 07.11.2006.

3. **Мольков, А. А.** Повышение эксплуатационных показателей гипсоволокнистых листов / А. А. Мольков // Строительство и архитектура : сб. материалов науч. работ студентов и магистрантов / Нижегород. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Н. Новгород, 2003. – С. 115–117.

4. **Мольков, А. А.** Повышение эксплуатационных свойств пенополиуретана / А. А. Мольков // Архитектура. Геоэкология. Экономика : сб. тр. аспирантов и магистрантов / Нижегород. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Н. Новгород, 2004. – С. 93–97.

5. **Мольков, А. А.** Влияние влажности наполнителя на физико-механические свойства пенополиуретана / А. А. Мольков // Архитектура. Экономика. Геоэкология : сб. тр. аспирантов и магистрантов / Нижегород. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Н. Новгород, 2005. – С. 317–320.

6. **Мольков, А. А.** Повышение эффективности строительной теплоизоляции из пенополиуретана / А. А. Мольков // Великие реки-2005 : междунар. науч.-пром. форум : тез. докл. / Нижегород. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Н. Новгород, 2005. – Т. 2. – С. 96–98.

7. **Мольков, А. А.** Пенополиуретан пониженной пожарной опасности / А. А. Мольков // Архитектура. Геоэкология. Экономика : сб. тр. аспирантов и магистрантов / Нижегород. гос. архитектур.-строит. ун-т. – Н. Новгород, 2006. – С. 337–341.

8. **Мольков, А. А.** Негорючий гипсонаполненный пенополиуретан / А. А. Мольков // Технические науки : XI нижегородская сессия молодых ученых : материалы докл. – Н. Новгород, 2006. – С. 71–72.

9. **Мольков, А. А.** Трудногорючий наполненный пенополиуретан / А. А. Мольков // Композиционные строительные материалы. Теория и практика : сб. ст. междунар. науч.-техн. конф. – Пенза, 2006. – С. 150–152.

10. **Мольков, А. А.** Получение наполненного пенополиуретана / А. А. Мольков // Проблемы создания и совершенствования строительных и дорожных машин : сб. докл. междунар. науч.-практич. интернет-конф. / БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2006. – С. 53–54.

11. \*Дергунов, Ю. И. Метод снижения горючести пенополиуретана / Ю. И. Дергунов, В. П. Сучков, А. А. Мольков // Строит. материалы. - 2006. - № 12. – С. 58–59.

12. **Мольков, А. А.** Способ переработки фосфогипса / А. А. Мольков, Ю. И. Дергунов, В. П. Сучков // Изв. Челябин. науч. центра. - 2006. - №4(34) – С. 59–63.

\* - Публикация в издании, входящем в перечень ВАК РФ

Подписано в печать 06.03.07 Формат 60×90  $\frac{1}{16}$   
Бумага газетная. Печать трафаретная, Объем 1 печ.л.  
Тираж 100 экз. Заказ № 166

---

Полиграфический центр НИГАСУ, 603950, Н.Новгород, Ильинская, 65