

Вяткін К.І.*Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова***РЕСУРСО- ТА ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІВ**

Вступ. Процес виробництва портландцементів є матеріаломістким. Безперервне використання природних ресурсів у якості сировини для виробництва цементів призводить до суттєвого зниження кількості чистих сировинних джерел, які можуть бути використані у виробничому процесі. Аксиомою технологічних процесів є твердження, що при появі технології, тобто на початку виробництва певного продукту, є можливість використання чистої сировини. По мірі розвитку виробничого процесу та розповсюдження продукту, сировинні джерела забруднюються та вичерпуються. Проте, закономірно удосконалюється процес виробництва, який дозволяє частково замінювати чи зменшувати обсяги використання вичерпних ресурсів. Отже, вимоги до сировини із якої виробляється продукт знижуються, однак якість самого продукту при цьому не повинна мати негативну тенденцію.

Мета статті. Метою статті є визначення шляхів підвищення енергозбереження та раціонального використання ресурсів у процесі виробництва портландцементів.

В умовах інтенсивного розвитку світової економіки питання раціонального використання обмежених сировинних, матеріальних, паливно-енергетичних ресурсів набуває дедалі більшої актуальності. Удосконалення процесу виробництва продуктів шляхом залучення у технологічний процес вторинних ресурсів, які володіють високою хімічною активністю, призводить до економії обмежених ресурсів. Хімічно активні вторинні ресурси не лише підвищують економічність виробничого процесу, але й сприяють інтенсифікації виробничого процесу, раціоналізації супутніх процесів.

Зокрема, при використанні у виробництві портландцементів вторинною сировини інших галузей промисловості знижу-

ються витрати на утилізацію відходів виробництва, до економії можна віднести зниження капітальних витрат на складування та очистку вторинної сировини різних галузей виробництва, що застосовують для виготовлення цементів. Доцільно зауважити і про значний екологічний ефект, адже залучення у виробництво вторинної сировини попереджує забруднення оточуючого середовища, знижуються витрати на очистку, не має необхідності в облаштуванні полігонів для їх зберігання та утилізації. Знижуються витрати гостродефіцитної сировини для цементного виробництва, проводиться економія паливно-енергетичних ресурсів, що забезпечують енергетичну незалежність процесу обжигу портландцементного клінкера, знижуються амортизаційні витрати, нараховані на машини та обладнання. Економічний ефект від використання вторинної сировини для виробництва цементів може мати суттєвий вплив на розвиток будівельних підприємств, які знаходяться у кризовому стані, впливати на підвищення якісних характеристики будівельні споруд у процесі їх експлуатації за рахунок зменшення витрат собівартості на ремонт чи реконструкцію та збільшення строку служби будівельної продукції. Економічний ефект супроводжуватиметься підвищенням технічних та технологічних характеристик цементів.

Отже, питання пошуку шляхів забезпечення раціонального використання ресурсів та енергії у процесі виробництва цементів є актуальним та має важливе практичне значення для розвитку народного господарства України, особливо в умовах забезпечення енергетичної незалежності країни.

Питання раціонального використання ресурсів у процесі виробництва цементів розглядалися у роботах ряду дослідників, зокрема І. А. Рибев, Л. І. Дворікн, В. Г. Мікульський, Ю. М. Баженов, Д. Вільсон,

О. Ш. Какаєва, В. М. Бегляров, В. В. Хілько, А. К. Гармуте, П. П. Пальгунов, К. Ф. Цумчик, А. С. Безпалій [1-12]. Проте, актуальність та обширність питання вимагає проведення додаткових досліджень у напрямі розробки шляхів ефективного використання ресурсів та енергії у процесі виробництва портландцементів.

Результати дослідження. Дослідження використання вторинної сировини різних галузей народного господарства для виробництва в'язучих матеріалів, зокрема цементів, підтверджується не лише складністю використання обмежених ресурсів виробництва, але й високими показниками використання сировини на одиницю виробленої продукції. Питання зниження обсягів сировини на одиницю продукції гостро стоїть перед науковцями. Ця проблема тісно пов'язана із фізико-хімічними властивостями сировинних матеріалів, які використовуються у процесі виробництва. Хімічно активні сировинні матеріали вторинні ресурси виробництва мають потужні фізико-хімічні властивості, які значно впливають на раціоналізацію технологічних процесів, зокрема енергоефективність процесу обжигу портландцементного клінкера, ресурсоємні процеси приготування сировини, помол цементу. Кінцевим результатом раціоналізації процесу виробництва є підвищення якості готової продукції [1-2].

Виділимо напрями за якими активно використовуються відходи різних галузей народного господарства при виробництві цементів:

- комплексне використання сировини та розширення на основі цієї сировини сировинної бази цементного виробництва;

- інтенсифікація технологічних процесів для забезпечення більш ефективних показників роботи технологічного обладнання, зниження норм витрат матеріальних та енергетичних ресурсів та, як наслідок, підвищення якості портландцементного клінкера [3-4];

- створення інноваційних видів цементів з покращеними фізико-хімічними та техніко-технологічними характеристиками,

зокрема: пластичність, морозостійкість, жаростійкість, сульфатостійкість, гідрофобність тощо.

Масштаби використання вторинної сировини у процесах виробництва галузей народного господарства постійно зростають, що пов'язано із потребами у раціоналізації виробничих процесів та забезпечення їх енергоефективності. Зокрема, для виробництва портландцементного клінкера застосовують відходи хімічної, металургійної, паливної, енергетичної, деревообробної галузей та відходи рослинної сировини [4, 5]. Активно використовуються у процесі виробництва цементу шлаки та шлами – нерудні породи та відходи збагачення, що є попутними вторинними матеріалами у металургійному виробництві. Це найбільші за обсягами відходи металургії, яка посідає перше місце за обсягами переробленої мінеральної сировини та його витрат у розрахунку на одиницю продукції [6].

За допомогою додавання доменних та ферохромових шлаків, що відносяться до мало залізистих шлаків, у печі при процесі плавлення утворюється відновлююче середовище, яке забезпечує отримання білих цементів у електричних пічках [7].

Українські виробники цементної промисловості виробляють звичайні сульфатостійкі, швидкотвердіючі шлакоцементи зі вмістом шлаку не менше 21 мас. % і не більше 60 мас. % цементу. Для національного ринку цементів характерне також виробництво без клінкерних шлакових в'язучих, які є продуктом тонкого помелу шлаків із вмістом добавки активізатору їх твердіння [7]. Найбільш розповсюдженим на українських підприємствах виробництва цементу є гіпсошлаковий цемент. Гіпсошлаковий цемент відноситься до групи сульфатошлакових. Він містить 75-85 мас. % шлаку та 10-15 мас. % двуводного гіпсу чи ангідриду. Також, цемент містить портландцементний клінкер та оксид кальцію у відсотках маси 5 % та 2 % відповідно. У агресивній середі доцільно використовувати хімічно стійкі сульфатошлакові цементні, адже їх хімічна стійкість в рази вище за хімічну стійкість шлакопортландцементів.

Широко розповсюджені в українському виробництві цементів вапняно-шлакові та шлаколужні цементи. Основою їх є тонкомелений гранульований доменний шлак [8], вапно чи лужний компонент, що широко використовуються при виробництві бетонів марок 200 і вище та інших будівельних розчинів. Лужношлакові цементи мають нижчу хімічну стійкість, ніж сульфатошлакові цементи. Для їх виробництва найбільш перспективними вважаються попутні продукти інших галузей виробництва, які містять сполуки натрію та калію. Застосування цих сполук для виготовлення цементів у складі вторинної сировини має економічну ефективність, отже використання цих компонентів для цементного виробництва є перспективним. Для підвищення морозостійкості у якості спеціальних добавок до цементу використовують лугові компоненти, які входять до складу в'язучого. Лугові добавки сприяють інтенсивному затвердінню шлаколугових цементів навіть в умовах низьких температур [9].

Доволі часто для виробництва будівельних матеріалів використовують горілі породи та відходи вуглезбагачення, що є цінною та розповсюдженою мінеральною сировиною. Рідше використовуються інші вторинні матеріали енергетичної та вугільної промисловості, серед яких найбільш розповсюджене використання кам'яновугільних смол, пеку, торф'яної крихти, сланцевої смоли тощо. Попелешлакові відходи використовуються як активна мінеральна добавка чи у якості сировинного компонента для виробництва безклінкерних в'язучих матеріалів та у композиції із цементним клінкером [9].

Хімічний склад паливних клінкерів змінюється у широких проміжках мас. % у залежності від складу мінеральної частини твердого палива, а саме: SiO_2 - 35,0 - 65,0; Al_2O_3 - 10,0 - 25,0; CaO - 1,0-50,0. Вміст оксиду заліза, як правило, становить і перевищує 20 % мас [10].

Дослідженням застосування попелешлакових відходів займалися спеціалісти інституту Южгіпроцемент. За результати їх дослідження на цементному заводі «Первомайський» успішно пройшли випробування застосування у якості алюмінатної

добавки попелешлакових відходів Кураховської ГЕС. Алюмінатна добавка до сировинної суміші складала 4-5- мас. % і додавалася на етапі обжигу клінкера у печі конвеєрними кальциновими торами. Додавання попелешлакових відходів сприяло покращенню модульних характеристик сировинної суміші. Вміст алюмінатів у клінкері виросло з 4,5 мас. % до 8 мас. %. Тонкопомелений попіл-зніс доцільно додавати безпосередньо у сировинну муку. Попелешлакові відходи необхідно додавати у сировинний вітряк та розмелювати разом з іншими компонентами шихти [10].

Шляхом спільного помолу та змішування подрібненої золи та вапна отримують вапно-попільний цемент, що є найбільш розповсюдженим безклінкерним попільним в'язучим. Склад вапно-попільного цементу тісно пов'язаний із вмістом у попілі активного оксиду кальцію та мінералів, які мають здатність до гідратації. При додаванні до цементу важкорозчинних сполук можна управляти процесом формування його структури [10]. Оптимізувати будівельно-технічні властивості вапно-попільного цементу можна за рахунок цілеспрямованого впливу на формування цементного каменю при зміні рідкої фази цементу за наявності важкорозчинних сполук [11]. Серед видів вапно-попільного цементу можна виділити ТЕЦ-цементи, торфопопільний цемент. Процес їх отримання пов'язаний зі спалюванням подрібненого кам'яного вугілля чи торфу відповідно разом із вапном. При цьому у печі відбуваються наступні процеси [12]:

1. вигорання органічних сполук,
2. гідратація та аморфізація глинистого компонента попільної складової палива із частковим її оплавленням,
3. дисоціація кальциту з утворенням тонко дисперсного та активного оксиду кальцію,
4. взаємодія оксиду кальцію з кислотними оксидами попілу палива.

Отже, при виробництві компоненту портландцементного клінкеру, його активної мінеральної добавки, у складі композиційних попільних і шлакових цементів можуть застосовуватися у попіл і паливні шлаки [10].

Дослідниками розроблений ряд ефективних попільних цементів, в осевій яких лежить летючий сланцевий попіл. Сланцепопільний портландцемент є гідравлічним в'язучим, який утворюється шляхом сумісного помелу портландцементного клінкера та дрібної фракції летючого попелу сланця-кукерсита. Вміст попелу у сланцепопільному цементі може сягати 25 мас. відсотків [11].

Шлами хлорного виробництва та шлаки електротермічного виробництва широко також застосовуються у виробництві будівельних матеріалів, зокрема активно використовуються як добавки до сировини [9, 10].

Використання фосфогіпсу у якості сировинної добавки проводиться при виробництві сульфоалюмінатного цементу, який характеризується високою міцністю за різних умов затвердіння, оскільки має високу щільність, що попереджує випарювання води [11].

На основі відходів хімічної промисловості за результатами проведених досліджень ташкентськими науковцями було розроблено новий тип в'язучих, який у якості сульфосилікатного компонента вміщує фосфогіпс. Сульфоалюмінатно-сульфосилікатний цемент (САС) отримують із вапна (карбонатний компонент), алюмосилікатним компонентом при отримуванні білого цементу є каолінова глина, при отримуванні звичайного цементу – некондиціоновані боксити (усі компоненти мають підвищений вміст глинозему) та фосфогіпс (сульфатовмістний компонент).

Розрахунок сировинних сумішей здійснюється для отримання в'язучих, які складаються з $\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{O}_{12} \cdot \text{CaSO}_4$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, Ca_3SiO_5 , $2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ і $n\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, іноді з великою кількістю CaSO_4 , при цьому клінкер з модулем $n_s < 1$ відносять до сульфатоалюмінатно-білітовими (САБ), а при $n_s > 1$ – до сульфоалюмінатно-сульфосилікатних (САС) [9, 10]. Температура обжигу звичайного портландцементного клінкера у промислових умовах на 200-250 °С вище, ніж у сульфомінерального клінкера. Отже, сульфомінеральні цементні є менш енергоємними,

адже їх необхідно доводити до нижчих температур при обжигу для проходження необхідних хімічних реакцій. Також, сульфоалюмінатно-сульфосилікатні цементні швидше твердіють. Марка таких цементів не нижче 400 [5].

Німецькими дослідниками досліджене промислове використання фосфогіпсу для отримання цементу спільно з сірчаною кислотою [6].

Необхідність використання високоактивних хімічних сполук та питань високих температур процесі переробки вторинної сировини у виробництві будівельних матеріалів, як наслідок, висока енерговитратність процедури, є основним проблемними питаннями утилізації масових промислових відходів. Для вирішення даного питання дослідники визначили можливість використання електротермофосфорного шлаку шляхом його використання у матеріалах контактного твердіння, що є раціональним вирішенням проблеми енергоефективності [11].

Висновки. Отже, у результаті проведеного аналізу можна зробити наступний висновок. Для виробництва будівельних матеріалів, зокрема цементів, активно використовуються відходи різних виробництв, що підвищує енергоефективність технологічних процесів та знижує обсяги використання вичерпних ресурсів. Оскільки, енерго- та ресурсоефективність є актуальними питаннями досліджень вітчизняної науки доцільно розширювати базу вторинної сировини різних галузей промисловості, які можуть бути використані як один із активних компонентів сировинної суміші, що сприяє підвищенню її реакційної активності.

ЛІТЕРАТУРА:

1. А.с. 1231063 СССР, МКИЗ С 08 95/00, С 04 В 26/26. Вяжущее для дорожного строительства / [А.С. Беспальий, Л.Н. Шкарапута, В.В. Даниленко, и др.] (СССР). – № 3763103/23-33; заявл. 04.05.84; опубл. 15.05.86, Бюл. № 18.
2. А.с. 1025712 СССР, МКИЗ С 08 L 95/00. Асфальтобетонная смесь / [К.Ф. Цумчик, С.Л. Вдовиченко, Н.А. Куприянич, и др.] (СССР). – № 3307990/29-33; заявл. 29.06.81; Бюл. № 24.

3. Пальгунов П.П. Утилизация промышленных отходов / П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков. – М.: Стройиздат, 1990. – 259 с.
4. А.с. 1447786 СССР, МКИЗ С 04 В 28/04, 22/06, 23/36. Бетонная смесь / А.К. Гармуте, Б.А. Валинчене, М.И. Зерингис. – № 4189627/29-33; заявл. 04.02.87; опубл. 28.02.89, Бюл. № 48.
5. А.с. 874703 СССР, МКИЗ С 04 В 21/00. Сырьевая смесь для приготовления керамзита / [В.В. Хилько, В.Я. Харитон, В.Н. Колосс, В.И.Костюк] (СССР). – № 2869109/29-33; заявл. 19.11.79; опубл. 23.10.81, Бюл. № 39.
6. А.с. 1171443 СССР, МКИ С 04 В 26/04, С 04 В 24/00, С 04 В 14/38. Теплоизоляционный материал / В.М. Бегляров, Ю.Н. Кроянов (СССР). – № 3551464/29-33; заявл. 14. 02.83; опубл. 7.08.85, Бюл. № 29.
7. Кикаева О.Ш. Строительные материалы из отходов производства / О.Ш. Кикаева, Н.С. Маякова, Н.В. Борисова // Экология и промышленность – 1997. – № 12. – С. 23-28.
8. Вильсон Д. Утилизация твердых отходов. / Д. Вильсон; пер. с англ. Э.Г. Тетерина, А.С. Скотников; под ред. А.П. Цыганкова: в 2 т. – М.: Стройиздат, 1982. – Т. 2. – 324 с.
9. Баженов Ю.М. Применение промышленных отходов в производстве строительных материалов / Ю.М. Баженов, П.Ф. Шубенкин, Л.И. Дворкин. – М.: Стройиздат, 1986. – 56 с.
10. Строительные материалы (Материаловедение. Строительные материалы) / [В.Г. Микульский, Г.И. Горчаков, В.В. Козлов и др.]; под ред. В.Г. Микульского, В.В. Козлова. – М.: Изд-во АСВ, 2004. – 530 с.
11. Отходы химической промышленности в производстве строительных материалов. / [Л.И. Дворкин, В.Л. Шестаков, И.А. Пашков, А.П. Дымчук]. – К.: Будівельник, 1986. – 128 с.
12. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ / И.А. Рыбьев – М.: Высшая школа, 1978. – 309 с.

УДК 691.678.544

Барабаш Е.С., Попов Ю.В., Данченко Ю.М.

Харьковский национальный университет строительства и архитектуры

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА АДГЕЗИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭПОКСИАМИННЫХ СВЯЗУЮЩИХ К АЛЮМОБОРСИЛИКАТНОМУ СТЕКЛУ И СТАЛИ

Введение

Адгезионная прочность эпоксиминовых композиций играет определяющую роль при использовании их в качестве связующих для волокнисто- и дисперснонаполненных пластиков, защитных покрытий и клеев, применяемых в строительстве [1].

Известно, что одним из эффективных средств воздействия на адгезионно-прочностные и физико-механические свойства эпоксидных композиций является модификация их малыми добавками кремнийорганических [2], поверхностно-активных [3] и других веществ. Вместе с тем систематических исследований влияния химической природы указанных веществ и их смесей на адгезионную способность эпоксидных связующих к различным твердым поверхностям еще недостаточно.

Цели и задачи

Поэтому работа посвящена исследованию влияния малых добавок поверхностно-активных и кремнийорганических веществ на смачивающую способность, поверхностную энергию отвержденных композиций и адгезионную прочность эпоксиминовых связующих к стеклу и стали.

В качестве объекта исследования выбран эпоксидиановый олигомер марки ЭД-20, отверждаемый стехиометрическим количеством полиэтиленполиамина. В качестве ПАВ выбраны: катионоактивные (КПАВ) АМА (алкилтриметиламмоний хлорид, R=C₇-C₉) и ЦТАХ (цетриаммоний хлорид), анионоактивные (АПАВ) АБС (алкилбензосульфат натрия, R=C₈-C₁₀) и ЛТС (лауретсульфат натрия); а так же