

УДК 666.948

**РАЗРАБОТКА РЕСУРСО-ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ СОСТАВОВ
ВЯЖУЩИХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**РОЗРОБКИ РЕСУРСІВ-ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ СКЛАДІВ
В'ЯЖУЩИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ХІМІЧНОЇ
ПРОМИСЛОВОСТІ**

**RESOURCE DEVELOPMENT OF ENERGY SAVING COMPOUNDS
BINDING USING CHEMICAL WASTE**

Ворожбян Р.М. аспирант, **Шабанова Г.Н.** докт. техн. наук, профессор, **Корогодская А.Н.** канд. техн. наук, **Рыщенко Т.Д.** канд. техн. наук, доцент. (Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», м. Харків)

Ворожбіян Р.М. аспірант, **Шабанова Г.М.** докт. техн. наук, професор, **Корогодська О.М.** канд. техн. наук, **Рищенко Т.Д.** канд. техн. наук, доцент. (Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», г. Харьков)

Vorozhbiyan R. M. graduate student, **Shabanov G. M.** Doctor of Science Professor, **Korogod A. N.** Candidate of Science, **Rischenko T. D.** Candidate of Science associate professor. (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv)

В статье излагается возможность получения ресурсо-энергосберегающих составов вяжущих с использованием отходов химической промышленности. Приведены результаты исследований глиноземистого цемента при использовании отходов химической промышленности.

У статті викладається можливість отримання ресурсо-енергозберігаючих складів в'язучих з використанням відходів хімічної промисловості. Наведені результати досліджень глиноземистого цементу при використанні відходів хімічної промисловості.

The article describes the possibility of resource-saving formulations binders with chemical waste. The results of studies of aluminous cement using chemical waste.

Ключевые слова:

Глиноземистый цемент, шлам, отходы химической промышленности.
Глиноземистий цемент, шлам, відходи хімічної промисловості.
Aluminous cement, sludge, waste chemicals.

Производство глиноземистого цемента является одним из самых дорогостоящих вяжущих, включает две ступени: первая - получение клинкера, вторая - доведение клинкера до порошкообразного состояния. Первый этап самый энергоемкий, именно на него приходится 70% себестоимости цемента [1-3].

В связи с вышеизложенным, актуальной проблемой является разработка высококачественных ресурсо-энергосберегающих технологий глиноземистых цементов с использованием отходов промышленности, решение которой одновременно позволит расширить сырьевую базу Украины за счет утилизации отходов промышленности и улучшить экологическую обстановку промышленных регионов [4].

ПрАТ «Северодонецкое объединение АЗОТ» является мощнейшим химическим предприятием Украины, производящим разнообразную химическую продукцию. В связи с этим на данном производстве за длительное время работы накопилось большое количество отходов различного характера и состава. Для разработок вяжущих имеет большое значение состав сырьевых компонентов, сходны по своему составу с сырьевыми материалами и некоторые отходы ПрАТ «Северодонецкое объединение АЗОТ» такие как шлам водоочистки, который можно вводить в состав сырьевой смеси в качестве кальцийсодержащего компонента, а также различные катализаторы, имеющие в своем составе Al_2O_3 - в качестве алюминийсодержащего сырья.

Шлам, полученный при реагентной очистке природных вод на ПрАТ «Северодонецкое объединение АЗОТ». (г. Северодонецк Луганской области) исследован с помощью комплекса физико-химических методов анализа. Рассматриваемый осадок отличается высоким содержанием элементов кальция и магния, содержание которых в расчете на суммарное количество оксидов достигает 75 масс. %, что позволяет использовать его при производстве глиноземистых цементов. В сырьевую смесь шлам входит в качестве кальцийсодержащего компонента, который заменит идентичные материалы по свойствам и составу, что позволит снизить себестоимость конечного продукта. Результат химического анализа усредненных проб шлама из шламонакопителя следующий, мг/кг: Ca – 14109.0, Na – 2061.0, Fe – 10305.0, Mg – 22671.0, S – 1758.0.

Проведены физико-химические исследования шлама (отхода водоочистки). На рентгенограмме шлама (рис. 1.) четко идентифицируются дифракционные максимумы, которые относятся к соединениям: $CaCO_3$ ($d \cdot 10^{-10} = 1.0604; 1.875; 1.912; 2.285; 3.035; 3.032$ м.), $CaMg(CO_3)_2$ ($d \cdot 10^{-10} = 1.804; 2.887$ м.) та SiO_2 ($d \cdot 10^{-10} = 3.343$ м.) [4-5].

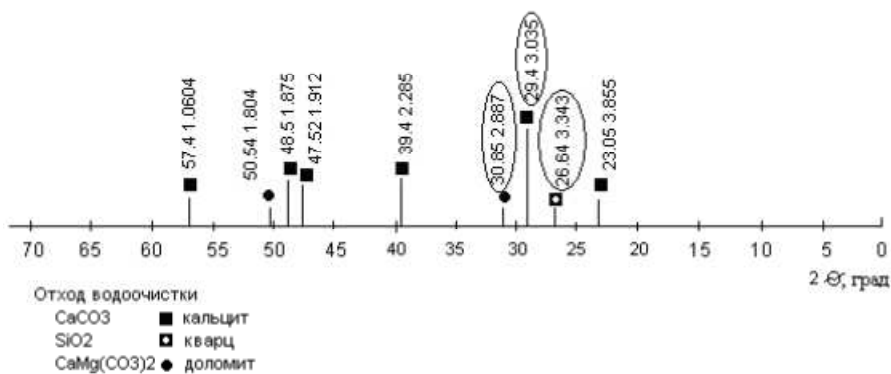


Рис. 1. Рентгенограмма шлама (отхода водоочистки)

Таким образом комплекс проведенных исследований подтвердил возможность использования отхода водоочистки в качестве кальцийсодержащего сырьевого компонента в технологии глиноземистого цемента.

В большинстве переделов производства используются различные виды катализаторов, нанесенные, чаще всего, на керамическую подложку. После отработки основного срока эксплуатации носитель катализатора подлежит утилизации. Таким образом, возникает необходимость разработки глиноземистого цемента с использованием отработанного никелевого катализатора ГИАП-3-6, и К – 905 Д2 с содержанием 75-90 масс. % Al_2O_3 и 10-25масс. % NiO. Исходя из химического состава данные отходы могут быть введены в состав сырьевой смеси вяжущего вместо технического глинозема Г-00 (ДСТУ 69-12-94).

Проведены физико-химические исследования полученного отработанного носителя катализатора ГИАП 3-6 и отбракованного носителя катализатора К – 905 Д2. На рентгенограмме носителя катализатора (рис. 2.) идентифицируются дифракционные максимумы, которые относятся к соединениям: α - Al_2O_3 ($d \cdot 10^{-10} = 1.965, 2.085, 2.38, 2.55, 3.479$ м.), β - Al_2O_3 ($d \cdot 10^{-10} = 5.68, 11.4$ м.) и NiO ($d \cdot 10^{-10} = 2.085, 2.41$ м.).

Таким образом, комплекс проведенных физико-химических исследований показал, что отходы водоочистки цеха ВВС ПрАТ «Северодонецкое объединение Азот», отбракованный катализатор К - 905 Д2 и отработанный катализатор ГИАП 3-6 могут быть использованы как исходные компоненты при разработке ресурсо-энесгосберегательной технологии глиноземистых цементов.

Для получения глиноземистого цемента были использованы различные технологические приемы, такие как: разработка составов цемента на основе глинозема, шлама, отбракованного катализатора, отработанного катализатора

и углекислого кальция с внесением изменений в химический состав цемента методом подбора наиболее совершенного соотношения исходных сырьевых компонентов. Исследованы процессы формирования структуры клинкера и цементного камня глиноземистого цемента [1-3].

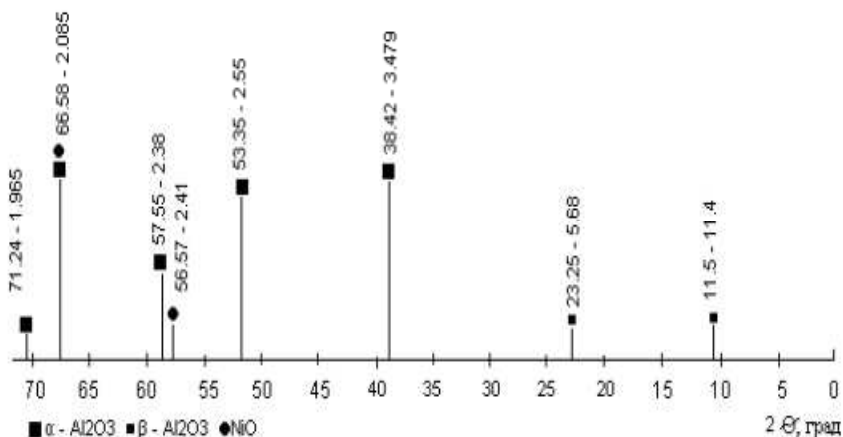


Рис. 2. - Рентгенограмма носителя катализатора

Сырьевые смеси заданных составов измельчались и перемешивались в лабораторной шаровой мельнице мокрым способом в виде шлама до полного прохождения через сито № 0063 (влажность смеси составляла 40 - 50 масс. %). Полученная сырьевая смесь высушивалась при температуре 100 - 105 ° С до полного удаления влаги, после чего брикетировались образцы диаметром 50 мм и высотой 50 мм на гидравлическом прессе. Обжиг образцов осуществляли в лабораторной криптоловой печи при температуре 1350 - 1400 ° С, изотермическая выдержка при максимальной температуре - 3 часа, измерение температуры осуществлялось с помощью оптического пирометра. Образцы после обжига охлаждались вместе с печью. После обжига образцы измельчались и размалывались до полного прохождения через сито № 008 [1-3].

Соотношение исходных сырьевых компонентов приведены в таблице. Были проведены физико-механические испытания синтезированных цементов. Образцы изготовлены из теста 1:0 нормальной густоты и исследованы на прочность. Испытания проходили по методике малых образцов, разработанной Стрелковым М.И..

Твердение образцов происходило в комбинированных условиях в течении 2, 7 и 28 суток, после чего были испытаны на прочность при сжатии. Результаты испытаний приведены в таблице.

Таблица 1

Результаты физико-механических испытаний

№	Соотношение кальция и алюминий содержащего сырья	В/Ц	условия твердения	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте		
				2 суток	7 суток	28 суток
1	2	3	4	5	6	7
1	глинозем/ углекислый кальций 50/50	0,30	на воздухе	50	60	62
			во влажных условиях	52	60	120
			в воде	40	40	90
2	глинозем/отход водоочистки 50/50	0,30	на воздухе	45	50	63
			во влажных условиях	59	60	70
			в воде	59	63	65
3	отбракованный катализатор К – 905 Д2 /углекислый кальций 50/50	0,33	на воздухе	51	55	55
			во влажных условиях	58	62	79
			в воде	51	60	62
4	отбракованный катализатор К – 905 Д2/отход водоочистки 50/50	0,23	на воздухе	54	54	54
			во влажных условиях	56	63	74
			в воде	49	53	53
5	отработанный катализатор ГИАП 3-6/углекислый кальций 50/50	0,29	воздух	53	55	57
			во влажных условиях	59	67	79
			в воде	51	63	65
6	отработанный катализатор ГИАП 3-6/отход водоочистки 50/50	0,31	на воздухе	55	55	56
			во влажных условиях	57	65	77
			в воде	46	52	55

Как видно из приведенных данных все разработанные составы цементов относятся к гидравлическим вяжущим веществам с нормальным водоцементным отношением (0.3), являются быстротвердевающими (сроки схватывания: начало 60 мин. - 1 час. 30 мин конец - 1 час. 50 мин. - 2 час. 30 мин.) быстротвердеющими (предел прочности при сжатии до 2 суток твердения составляет 19-61 МПа) и высокопрочными (предел прочности при сжатии после 28 суток твердения - 55-120 МПа) [5].

По результатам проведенных исследований установлено, что глиноземистый цемент, содержащий 50 масс. % шлама содержит, в основном, алюминаты кальция CaAl_2O_4 и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ [6].

Применение глиноземистого цемента ограничено его высокой стоимостью. Его используют при срочных ремонтных и аварийных работах, производстве работ в зимних условиях, для бетонных и железобетонных сооружений, подвергающихся воздействию сильно минерализованных вод, получения жаростойких бетонов, а также изготовления расширяющихся и безусадочных цементов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность использования отходов водоочистки, отбракованного катализатора К - 905 Д2 и отработанного катализатора ГИАП 3-6 (ПрАТ «Северодонецкого объединения АЗОТ») в качестве сырьевых исходных компонентов при производстве и разработке ресурсо-экоэкономических технологий глиноземистого цемента.

1. О. О. Пашенко, В. П. Сербін, О. О. Старчевська В'яжучі матеріали 1995, с 295-906.
2. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
3. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер – М.: Стройиздат, 1988. – 265 с.
4. Получение материалов специального назначения на основе отходов очистки сточных вод химических производств / [Кожанова А.Н., Шабанова Г.Н., Семенченко Е.А. Питак Я.Н.] // Современные проблемы химической технологии неорганических веществ: Междунар. научн. – техн. конф., 22 – 25 мая 2001 г.: сборник научн. тр. – Одесса: Астропринт, 2001. – Т. 2. – С. 67–69.
5. Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента / Ворожбян Р.М. Корогодская А.Н. Костыркин О.В. Збірник наукових праць Української державної академії залізничного транспорту. – Вип. 122. – Х.: УкрДАЗТ, 2011. – С. 288-292
6. К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента / Ворожбян Р.М. Корогодская А.Н. Костыркин О.В. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2011.