

В представленій роботі наведені результати дослідження добавки для цементів, яка впливає на помел клінкеру та активних мінеральних добавок, а також на фізико-механічні властивості композиційних цементів. Дана добавка є продуктом переробки полімерної фракції твердих побутових відходів і складається з азотвмісних органічних сполук. За рахунок свого складу добавка ефективно прискорює помел твердих матеріалів і зростання міцності композиційних цементів

Ключові слова: тверді побутові відходи, полімерна фракція, добавка, помел, міцність, композиційний цемент

В представленной работе приведены результаты исследования добавки для цементов, которая влияет на помол клинкера и активных минеральных добавок, а также на физико-механические свойства композиционных цементов. Данная добавка является продуктом переработки полимерной фракции твердых бытовых отходов и состоит из азотсодержащих органических соединений. За счет своего состава добавка эффективно ускоряет помол твердых материалов и набор прочности композиционных цементов

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, полимерная фракция, добавка, помол, прочность, композиционный цемент

УДК 666.9.035

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.27632

ВПЛИВ АЗОТВІСНИХ СПОЛУК НА ПРОЦЕС ПОМЕЛУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТІВ

Г. Ю. Флейшер

Аспірант*

E-mail: watrushkoo@mail.ru

В. Ю. Сокольников

Інженер*

E-mail: xtkm@kpi.ua

В. В. Токарчук

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: tokarchuk.volodya@yandex.ua

В. А. Свідерський

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: xtkm@kpi.ua

*Кафедра хімічної технології

композиційних матеріалів

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

Поточне світове споживання цементу складає приблизно 1,5 млрд. тон на рік і щорічно зростає майже на 1 %. Кількість електричної енергії, використаної для виробництва цементу, оцінюється в 110 кВт/т, близько 40 % якої витрачається на помел клінкеру. Все зростаючі потреби у цементі високої питомої поверхні та необхідність зменшення витрат енергії і викидів парникових газів сприяли розвитку принципів оптимізації процесів помелу [1].

Серед методів оптимізації процесу помелу використовуються наступні: помел з попереднім подрібненням, двостадійний помел, помел в замкненому циклі з сепараторами, розробка досконаліших помельних агрегатів, а також введення до помельного агрегату добавок поверхнево-активних речовин (ПАР). На сьогодні найбільш простим і доступним способом є інтенсифікація помелу шляхом введення поверхнево-активних речовин (т. з. активаторів помелу), які сприяють прискоренню процесу помелу, збільшенню питомої поверхні та частки найтоншої фракції.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Дія ПАР на помел полягає в адсорбційному зниженні міцності твердих тіл (ефект Ребіндера) [2], тобто її молекули, які потрапляють в мікротріщини твердого тіла, утворені під дією навантаження, перешкоджають повторному змиканню останніх, а також полегшують розвиток нових тріщин та їх зародків. Такі ПАР використовуються в кількостях до 0,2 мас. %, що забезпечує утворення мономолекулярного адсорбційного шару на поверхні частинок матеріалу. Однак, навіть в таких малих кількостях ПАР можуть суттєво впливати на властивості цементу, а саме на його текучість в дисперсному стані, на реологічні властивості свіжих цементних паст і процес гідратації [3].

Використання активаторів помелу дозволяє підвищити продуктивність сепарації і як наслідок підвищити вихід цементу за одиницю часу, усунути явища налипання матеріалу на мелючі тіла та футеровку млина, зменшити вартість виробництва, оскільки процес помелу прискорюється, а також зменшити витрати енергії [4].

Активатори помелу можуть знаходитися в газоподібному, твердому або рідкому стані. Зазвичай, ви-

користуються наступні активатори помелу: різновиди алканоламінів, багатоатомні спирти [5], олеат натрію, жирні кислоти. Найбільше розповсюдження набули алканоламіни та спирти. З алканоламінів використовуються етаноламін, діетаноламін, триетаноламін [6] окремо або їхні суміші, триізопропаноламін [7], метилдіетаноламін [8] та ін. Отже, можна зробити висновок, що азотвмісні сполуки є досить ефективними активаторами помелу.

Тому головною метою даного дослідження була розробка хімічної добавки на основі азотвмісних сполук, яка б сприяла прискоренню процесу помелу клінкеру та інших сировинних матеріалів (як-то активні мінеральні добавки), а також прискоренню тверднення цементів. Вторинною метою дослідження була розробка добавки з відходів промисловості або господарської діяльності в якості сировини.

В Україні щорічно утворюється до 35 млн. тон твердих побутових відходів. На сьогоднішній день такі відходи представляють собою суміш, яка складається з харчових відходів, паперу, картону, деревини, металобрухту чорних і кольорових металів, кісток, шкіри, гуми, текстилю, скла, полімерних матеріалів. Приблизний склад твердих побутових відходів в Україні на 2005 рік наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад твердих побутових відходів в Україні станом на 2005 рік

Компоненти твердих побутових відходів	Вміст, %
Папір	37
Скло	3
Метали	3
Пластик	6
Текстиль	2
Гума і шкіра	2
Деревина	2
Харчові відходи та овочеві очистки	25
Будівельні матеріали	10
Інше	10

Таким чином, щорічно утворюється близько 2 млн. тон полімерних відходів.

На сьогоднішній день найбільш поширеним методом знешкодження твердих побутових відходів є їх поховання на полігонах або необлаштованих звалищах. Всі існуючі зараз способи утилізації відходів мають згубний вплив на екологічний, економічний і соціальний стан в Україні. Єдиним, відносно екологічно чистим, способом боротьби з відходами, на даний момент, є переробка відходів [9].

Зокрема, за кордоном вже існує досвід переробки полімерної фракції твердих побутових відходів. Британська компанія I-plas використовує перероблений пластик як сировину для будівництва тротуарів, доріг, мостів, стін, черепиці та інших будівельних матеріалів. Компанія Fanta виробляє сумки з перероблених пластикових пляшок. Компанія Motorola випустила перший в світі телефон «Motorola W233 Renew» створений з перероблених пластикових пляшок. Компанія Samsung створила мобільний телефон Blue Earth, виготовлений з пластикових пляшок. Компанія HP запускає першу серію принтерів HP Deskjet,

які практично повністю виготовлені з переробленого пластику. Близько третини переробленого пластику використовується для виготовлення волокна, синтетичних ниток, одягу і геотекстилю, плівки.

Одним з методів утилізації полімерної фракції твердих побутових відходів, запропонованим в даній статті, є її хімічна переробка і подальша утилізація утвореного продукту в якості хімічної добавки в будівельній промисловості. Зокрема, добавка може знайти використання в якості активатора помелу, який не лише прискорює процес помелу, а також впливає на процес тверднення цементів.

3. Ціль та задачі дослідження

Оскільки, на сьогоднішній день в Україні єдиним масштабним способом утилізації твердих побутових відходів є їх захоронення, то основною задачею дослідження була утилізація полімерної фракції даного типу відходів, щорічне накопичення якої становить близько 2 млн. тон. Причому метою було отримати з полімерної фракції відходів шляхом хімічної переробки такий азотвмісний продукт, який впливав би позитивно на помел сировини та напівфабрикатів, а також на властивості будівельних матеріалів.

4. Матеріали і методи дослідження впливу добавки-активатора на процес помелу та фізико-механічні властивості цементів

Дослідження проводились з використанням алітового портландцементного клінкера виробництва ВАТ «Подільський цемент», активатора помелу і активних мінеральних добавок – доменного шлака та термооброблених відвальних порід вуглевидобування.

Активатор помелу представляє собою продукт переробки полімерної фракції твердих побутових відходів. Дослідження хімічного складу активатора проводилося за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії. Добавка вводилася до млина у вигляді 50 %-го розчину.

При проведенні досліджень використовувався гранульований доменний шлак Алчевського металургійного комбінату. Мінералогічний склад представлений переважно мелелітом, воластонітом, ранкінітом і скловидною фазою.

Відходи переробки вугільних відвалів це залишки переробки вугільних відвалів після вилучення вугільної складової та термообробки з метою переведення залізовміщуючої складової в магнітний стан для подальшої сепарації. Температура термообробки коливається в межах від 600 до 800 °C [10].

Дослідження впливу активатора на процес помелу клінкеру і активних мінеральних добавок проводилося за наступною методикою. В лабораторні кульові млини завантажувалася однакова кількість клінкеру або мінеральних добавок, однакова маса металевих мелючих тіл та змінна кількість активатора помелу (від 0,000 до 0,085 мас. %). Помел проводився протягом 2 год, після чого визначався залишок на ситі № 008. Початкова фракція всіх матеріалів знаходилася в межах 0,63–5,00 мм.

З отриманих активованих компонентів готували композиційні цементи з масовою часткою активної мінеральної добавки 50 мас. %. Суміші перемішувалися в лабораторному кульовому млині протягом 20 хв.

Вплив активатора помелу на фізико-механічні властивості композиційних цементів оцінювався за наступними характеристиками: водопотреба, терміни тужавлення та міцність на стиск на 2, 7 та 28 добу за стандартними методиками [11, 12].

5. Результати досліджень та обговорення результатів

Результати дослідження продукту хімічної переробки полімерної фракції твердих побутових відходів методом ІЧ-спектроскопії наведені на рис. 1 і показали наступне.

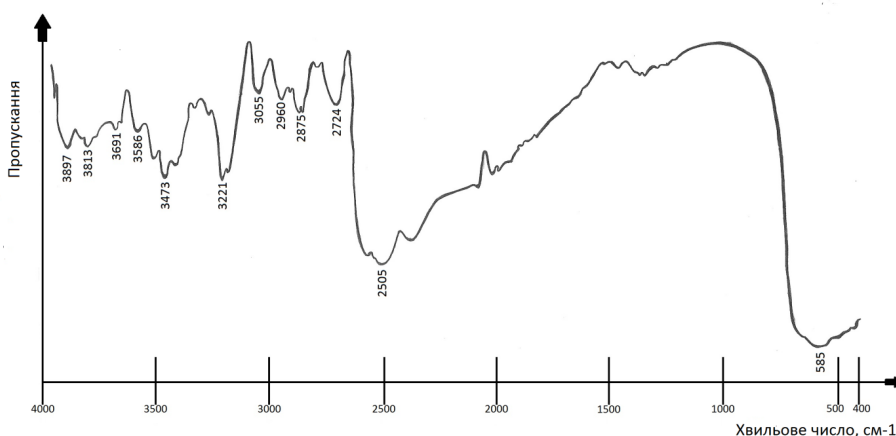


Рис. 1. ІЧ-спектр продукту переробки полімерної фракції твердих побутових відходів

Наявність первинних та вторинних амідів підтверджує широка смуга поглинання в області 3300–3600 cm^{-1} з піком 3473 cm^{-1} . Також ця область може свідчити про наявність первинних та вторинних аміногруп. Широка смуга поглинання в області 3100–3300 cm^{-1} (з піком 3221 cm^{-1}) належить коливанням солей амонію.

Про наявність ароматичного кільця досить точно свідчить лише смуга 3055 cm^{-1} , яка відповідає валентних коливанням С-Н ароматичного кільця.

Наявність метильної групи підтверджують смуги 2960, дуплет 2863 і 2884, частково погашені смуги в області 1300–1500 cm^{-1} .

На основі даних ІЧ-спектру та даних реакції синтезу можна визначити склад дослідного активатора і виділити два основних компонента: амід та амонійну сіль терефталевої кислоти, формули який приведені на рис. 2, а, б.

Використовувалися наступні концентрації активатора помелу: 0,025, 0,045, 0,065 та 0,085 мас. %. В контрольний клінкер активатор не вводили. Ефективність дії добавки оцінювали по залишку на ситі № 008, тобто чим менший залишок, тим більш ефективною є дана концентрація активатора. Слід зазначити, що з метою визначення впливу активатора помелу на кожен з компонентів цементів була вивчена кінетика помелу клінкеру, шлаку і відходів переробки.

Результати впливу активатора на складові цементів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Вплив активатора на процес помелу

Матеріал	Залишок на ситі № 008, мас. %				
	Концентрації активатора помелу, мас. %				
	0,000	0,025	0,045	0,065	0,085
Клінкер	18,1	10,5	9,0	7,3	14,9
Шлак	41,7	40,1	38,1	36,3	39,9
Відходи переробки	24,9	22,8	21,5	21,5	24,5

Встановлено, що добавка на основі продукту переробки полімерів найбільш ефективно впливає на процес помелу клінкеру. Так, введення 0,045 мас. % добавки зменшує залишок на ситі практично вдвічі у порівнянні з бездобавочним клінкером. Вплив добавки на процес помелу шлаку і відходів переробки відвалив не такий значний. Крім того, можна зробити висновок, що клінкер, навіть без добавки активатора, мелеться краще ніж шлак і відходи переробки відвальних порід. Також можна зазначити, що оптимальним вмістом добавки-активатора помелу в цементі слід вважати концентрації 0,045–0,065 мас. % (табл. 2).

Було вивчено вплив добавки-активатора на фізико-механічні властивості цементів з добавками гранульованого доменного шлаку (табл. 3) і відходами переробки відвальних порід вуглеводобування (табл. 4).

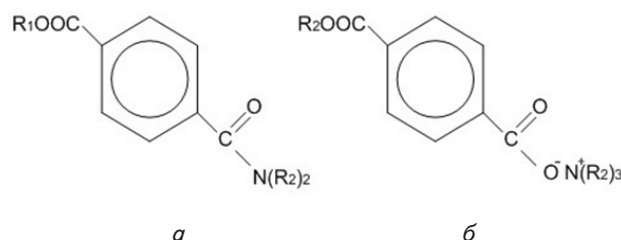


Рис. 2. Формули складових компонентів продукту переробки полімерної фракції твердих побутових відходів: а – амід терефталевої кислоти; б – амонійна сіль терефталевої кислоти; R₁ та R₂ – атоми гідрогену або вуглеводневі радикали, які також додатково можуть включати функціональні групи з числа гідроксильних або аміногруп

Отримані результати дозволяють зробити два основні висновки, які відносяться до обох серій цементів. По-перше, введення добавки-активатора призводить до збільшення міцності цементів в усі вивчені строки тверднення. По-друге, введення добавки призводить

до скорочення як початку, так і закінчення строків тужавлення.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості композиційного цементу з добавою шлаку (К – клінкер, Ш – шлак, Г – гіпс)

Склад, мас. %			Концентрація активатора, мас. %	Нормальна густина, %	Терміни тужавлення, год-хв		Міцність на стиск, МПа у віці, діб		
К	Ш	Г			початок	закінчення	2	7	28
47,5	47,5	5,0	0,000	26,5	0–60	2–20	4,5	15,5	28,6
47,5	47,5	5,0	0,025	26,5	0–50	2–10	5,6	19,2	31,1
47,5	47,5	5,0	0,045	26,0	0–45	2–00	5,6	18,6	32,3
47,5	47,5	5,0	0,065	25,5	0–40	1–55	6,2	18,2	31,8
47,5	47,5	5,0	0,085	25,0	0–30	1–40	5,4	17,8	29,0

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості композиційного цементу з добавою шлаку (К – клінкер, Т – відвальні породи вуглевидобування, Г – гіпс)

Склад, мас. %			Концентрація активатора, % від маси клінкеру	Нормальна густина, %	Терміни тужавлення, год-хв		Міцність на стиск, МПа у віці, діб		
К	Т	Г			початок	закінчення	2	7	28
47,5	47,5	5,0	0,000	26,5	0-45	2-15	4,7	13,5	25,6
47,5	47,5	5,0	0,025	27,0	0-40	2-05	7,2	16,9	26,9
47,5	47,5	5,0	0,045	28,0	0-40	1-55	7,1	17,5	26,4
47,5	47,5	5,0	0,065	28,0	0-35	1-50	7,0	17,5	27,5
47,5	47,5	5,0	0,085	28,5	0-30	1-50	6,5	17,4	25,5

6. Висновки

Наведені результати дослідження впливу дослідного активатора на процеси помелу та фізико-механічні властивості цементів дозволяють зробити наступні висновки:

- продукт переробки полімерної фракції твердих побутових відходів можна використовувати в якості хімічної добавки в будівельній промисловості;
- дана добавка може застосовуватися як активатор процесу помелу клінкеру, зменшуючи час і, відповідно, знижуючі витрати на процес помелу цементів;
- запропонована добавка позитивно впливає на процеси тверднення цементів, зокрема значно прискорює розвиток міцності композиційних цементів, особливо в ранні строки тверднення

Література

1. Jankovic, A. Cement grinding optimization [Text] / A. Jankovic, W. Valery // Minerals Engineering. – 2004. – Vol. 17, Issue 11-12. – P. 1075–1081.
2. Пащенко, А. А. Теория цемента [Текст] / А. А. Пащенко, Е. А. Мясникова, В. С. Гумен, Ю. Р. Евсютин, М. М. Салдугей и др. – К.: «Будівельник», 1991. – 168 с.
3. Jolicoeur, C. Polyol-type compounds as clinker grinding aids: influence on powder fluidity and on cement hydration [Electronic resource] / C. Jolicoeur, S. Morasse, J. Sharman, Tagnit-Hamou A., F. Slim, M. Page // 12th International congress on the chemistry of cement. – 2007. – Vol. 12. – Available at: \www/URL: <https://getinfo.de/app/Polyol-Type-Compounds-as-Clinker-Grinding-Aids/id/BLCP%3ACN073877220>.
4. Farobie, O. Utilization of glycerol derived from Jatropha's biodiesel production as a cement grinding aids [Text] / O. Farobie, S. S. Achmadi, L. K. Darusman // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2012. – Vol. 6, Issue 3. – P. 791-796.
5. Флейшер, Г. Ю. Вплив спиртів як добавок-прискорювачів тверднення на властивості цементу [Текст] / Г. Ю. Флейшер, В. В. Токарчук, В. І. Василькевич, В. А. Свідерський // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2014. – № 4/1(18). – С. 31-36. doi:10.15587/2312-8372.2014.26219.
6. US 5131600, B02C 23/06. Alkanolamine grinding aids [Electronic resource] / R. R. Klimpel, D. E. Leonard, B. S. Fee; The Dow Chemical Company. – Date of patent 21.07.1992. Appl. No. 567214. – Available at: \www/URL: <https://search.rpxcorp.com/pat/US5131600A1>.
7. US 4990190, C04B 7/38. Strength enhancing additive for certain Portland cements [Electronic resource] / D. F. Myers, E. M. Gartner; W. R. Grace & Co.-Conn. – Date of patent 5.02.1991. Appl. No. 418071. – Available at: \www/URL: <https://search.rpxcorp.com/pat/US4990190A1>.
8. EP 2582643 A1, C04B24/12, C04B28/04. Grinding aid [Electronic resource] / I. Montecelo, R. F. Viles, M. Inamdar; Fosroc International Limited. – Date of patent 24.04.2013. Appl. No. EP20110738262. – Available at: \www/URL: <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=EP&NR=2582643A1&KC=A1&FT=D>.
9. Струк, О. Що робити, щоб вирішити проблему навали сміття в Україні? Україна без сміття [Електронний ресурс] / О. Струк, А. Нагієва // IV Всеукраїнський молодіжний конкурс «Новітній інтелект України». – Режим доступу: \www/URL: http://www.novi.org.ua/news/email_golosuvannia_2vikova/Nagijeva_Struk.pdf.
10. Токарчук, В. В. Вплив складу мінеральних добавок на властивості цементів [Текст] / В. В. Токарчук, В. Ю. Сокольников, В. А. Свідерський // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2014. – № 3/5(17). – С. 19-22. doi:10.15587/2312-8372.2014.25355.

11. ДСТУ Б В.2.7-185:2009. Цементи. Методи визначення нормальної густоти, строків тужавлення та різномірності зміни об'єму. – К.: Мінрегіонбуд, 2009. – 11 с.
12. ДСТУ Б В.2.7-187:2009. Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск. – К.: Мінрегіонбуд, 2009. – 22 с.

Розглянуто та проаналізовано методи використання сфагнового моху у якості сорбенту. Проаналізовано дані в області існуючих досліджень поглинальних властивостей сфагнового моху, особливу увагу приділено його використанню у якості нафтосорбенту. Проведено аналіз досліджень щодо сорбційних властивостей матеріалу та характер його взаємодії із сорбатом. Визначено необхідність встановлення механізму сорбції сфагнового моху

Ключові слова: сорбція, сфагновий мох, структура сорбенту, абсорбція, адсорбція, нафта, нафторозливи, водоочистка

Рассмотрены и проанализированы методы использования сфагнового мха в качестве сорбента. Проанализированы данные в области существующих исследований поглощающих свойств сфагнового мха, особое внимание уделено его использованию в качестве нефтесорбента. Проведен анализ исследований сорбционных свойств материала и характер его взаимодействия с сорбатом. Определена необходимость установления механизма сорбции сфагнового мха

Ключевые слова: сорбция, сфагновый мох, структура сорбента, абсорбция, адсорбция, нефть, нефтеразливы, водоочистка

УДК 001.8:54 – 414 (045)

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.27976

ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРУ СОРБЦІЇ МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ТОРФ'ЯНОГО МХА РОДУ SPHAGNUM

О. Л. Матвеева

Кандидат технічних наук, професор*

E-mail: mol@nau.edu.ua

Ю. В. Бондарець

Аспірант*

E-mail: Yulya99@ukr.net

*Кафедра екології

Інститут екологічної безпеки

Національний авіаційний університет

пр. Космонавта Комарова, 1,

м. Київ, Україна, 03680

1. Вступ

Безперервний розвиток світової цивілізації, пов'язаний з постійним нарощуванням промислових потужностей, призводить до збільшення антропогенного впливу на навколишнє середовище. Суттєвим аспектом у розгляді даного питання є вплив паливно-енергетичної галузі, а саме процеси транспортування та експлуатації нафти та продуктів її переробки. Постійне зростання обсягів використання нафти та нафтопродуктів (НП) призводить до погіршення якості навколишнього природного середовища. Подібні явища характерні і для України, оскільки практично всі об'єкти, пов'язані з видобуванням, переробкою, зберіганням та використанням НП, є потенційними джерелами забруднення [1].

Відомо, що процеси використання нафти і НП супроводжуються їх втратами внаслідок випаровування, аварійних розливів, промислових скидів забруднених вод тощо, що призводить до забруднення навколишнього середовища та негативного впливу на всі його компоненти. Нафтове забруднення Світового океану найбільш розповсюжене явище. Від 2 до 4 % водяної поверхні Тихого й Атлантичного океанів постійно покрито нафтовою плівкою. У морські води щорічно

надходить до 6 млн.т нафтових вуглеводнів. Майже половина цієї кількості зв'язана з транспортуванням і розробкою родовищ нафти на шельфі. Континентальне нафтове забруднення надходить у океан через річковий стік та функціонування екосистеми [2]. За статистичними даними в Україні щорічно споживається до 10 млн.т. нафти та НП, 0,4 % з яких складають офіційно зафіксовані втрати внаслідок розливів [3].

Але найбільші економічні та екологічні збитки наносяться внаслідок аварійних розливів нафти. Так 11 листопада 2007 р. внаслідок сильного шторму в Керченській протоці в Україні затонули, були викнуті на міліну або пошкоджені 13 суден. У море вилилось щонайменше 1300 т мазуту. Інцидент призвів до людських жертв, майнових втрат та екологічних збитків, загальний розмір яких складає від 25,5 до 28,6 млн. дол. США. Більш за все від розливу нафтопродуктів постраждали рибальство й туристична галузь [4].

Нафта – екологічно небезпечна речовина, яка, потрапивши в компоненти навколишнього середовища (грунт, воду), істотно впливає на всі життєві процеси, що проходять у них. Так потрапивши в ґрунтове середовище, нафта і нафтопродукти знижують дихальну активність і процеси мікробного самоочищення, зміню-