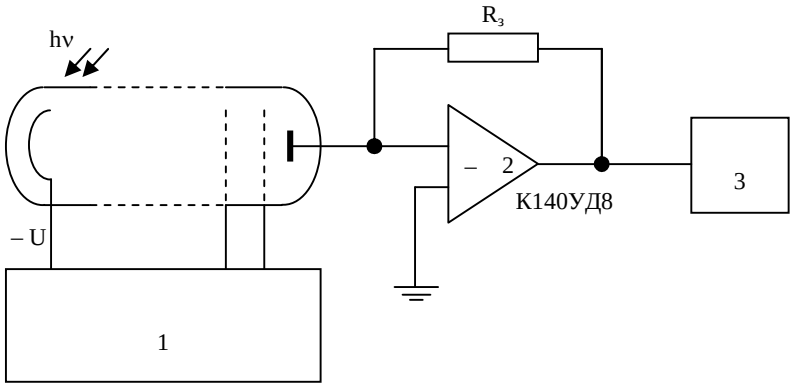

Рис. 2. Принципиальная схема хемилюминесцентного фотометра ХЛ-01:
1 – источник питания ФЭУ; 2 – преобразователь «ток – напряжение»;
3 – цифровой пиковый детектор.

2. Предложена электрическая схема хемилюминесцентного фотометра, обеспечивающего регистрацию свечений широкого диапазона яркостей.

Список литературы:**1**. *Бабко А.К., Дубовенко Л.И.* и др. // хемилюминесцентный анализ.-К: Техника. 1966. С.165-166. **2**. *Васильев Р.Ф., Карпухин О.Н.* и др. // Ж.Физ.Химия., 35, 461. 1961. **3**. *Калиниченко И.Е., Игольников В.Е.* // Укр. хим. журнал. 1973. №6. С.15–19. **4**. *Басиладзе С.Г., Иванов В.И.* // ПТЭ. 1976. № 3. С.175–180. **5**. *Матвеев В.В., Хазанов Б.И.*// Приборы для измерения понизирующих излучений.-М.: Атомиздат. 1972.-108. **6**. *Hitbert R.P., Ihissen H.A., Jbst A.W.* Nuct. Instrum and Methods, 1977, Y.142, № 3, H.467. **7.** Аствацатуров *Р.Г., Иванов В.И.,* и др. // ПТЭ.1975. № 6. С.49-52. **8**. *Zhang Cao., Zhegde H., Qun C.* // Nim, 1989, V.281, p.384. **9**. *Светлых А.А., Шокин Ю.В.* и др. // А.С. №792357. Опубл. в Б-И., 1980. №48. С.225-240. **10**. *Кучинский Н.А., Смирнов В.С.* // ПТЭ. 1998. №1. С.106-108. **11**. *Антонов В.И., Гулаков И.Р.* и др. // ПТЭ. 1983. № 3. С.13-138. **12**. *Ohmori C., Horikawf N., Iwata T.* ct. al // NIM. 1987. V.A. 256. P.361. 369. **13**. *Латушкин С.Т., Резвов В.А.* и др. // ПТЭ. 1976. № 2. С.144-149. **14**. *Басиладзе С.Г.* Сообщение ОИяИ. Дубна. 1974. 13. С. 7957. **15**. *Ришман И.М Шретер Ю.Г.* // ПТЭ. 1971. №6. С.122-130. **16**. *Казаринов М.Ю., Ляйстер* Р.М. // ПТЭ. 1973. №1. С.81-88.

Поступила в редколлегию 23.05.06

УДК 666.941

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, ***Н.С. ЦАПКО,***
А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук, ***З.И. ТКАЧЕВА,*** НТУ «ХПИ»,
Т.Д. РЫЩЕНКО, канд. техн. наук, ***С.В. САНДУЛ, В.И. ГЛАДКИХ***

СИНТЕЗ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА И ЕГО СВОЙСТВА

У статті наведено результати розрахунку складу портландцементної сировинної суміші. Досліджено клінкер отриманого портландцементу з різною кількістю добавки нафтошламу. Вивчено продукти гідратації отриманого портландцементу.

The results of calculation of Portland cement row mix are given. The clinker of obtained Portland cement with different quality of oil slam addition was researched. The products of gydratation of the obtained Portland cement were studied.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования по установлению возможности утилизации шламов переработки газового конденсата в качестве добавки-минерализатора при производстве портландцемента [1] позволили выявить оптимальное количество добавки нефтешлама для получения портландцемента. Выбор оптимального количества добавки основывался на том, что для снижения температуры обжига портландцемента на 200 – 250 ^{0}C необходимо интенсифицировать процесс разложения $CaCO_3$ путем снижения энергии активации данного процесса [2]. Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено количество добавки нефтешлама для создания энергосберегающей технологии производства портландцемента.

Для получения портландцемента был выполнен расчет трехкомпонентной сырьевой смеси.

При расчете трехкомпонентной сырьевой смеси следует задаваться двумя характеристиками состава портландцемента: коэффициентом насыщения и силикатным или глиноземным модулем [3].

Принимая, что в сырьевой смеси на 1 вес. ч. третьего компонента приходится x вес. ч. первого компонента и y вес. ч. второго, можно записать следующие уравнения:

$$C_0 = (x_1 + y_2 + C_3)/(x + y + 1); \qquad A_0 = (xA_1 + yA_2 + A_3)/(x + y + 1)$$
$$S_0 = (x_1 + y_2 + S_3)/(x + y + 1); \qquad F_0 = (x_1 + y_2 + F_3)/(x + y + 1)$$

Подставляя указанные значения в формулу коэффициента насыщения и силикатного модуля

$$KH = (C_{0\text{-}1},65A_{0\text{-}0},35F_0)/2,8S_0 \qquad n = S_0/(A_0 + F_0),$$

получим систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными

$x\cdot(C_{1\text{-}2},8S_1\cdot KH - 1,65A_{1\text{-}0},35F_1) + y\cdot(C_{2\text{-}2},8S_2\cdot KH - 1,65A_{2\text{-}0},35F_2) = 2,8S_3\cdot KH + 1,65A_3 + 0,35F_3 - C_3;$
$x\cdot(S_1 - n_1 - n_1) + y\cdot(S_2 - n_2 - n_2) = n_3 + n_3 - S_3.$

Для более удобных расчетов примем следующие сокращения:

$a_1 = C_1 - 2,8S_1\cdot KH - 1,65A_1 - 0,35F_1;$ $a_2 = S_1 - nA_1 - nF_1;$
$b_1 = C_2 - 2,8S_2\cdot KH - 1,65A_2 - 0,35F_2;$ $b_2 = S_2 - nA_2 - nF_2;$
$c_1 = 2,8S_3\cdot KH + 1,65A_3 + 0,35F_3 - C_3;$ $c_2 = nA_3 + nF_3 - S_3.$

Подставляя эти сокращения в линейные уравнения, получим:

$a_1x + b_1y = c_1;$ $a_2x + b_2y = c_2.$

Решив эту систему двух уравнений с двумя неизвестными, получим следующие значения x и y:

$x = (c_1b_2 - c_2b_2)/(a_1b_1 - a_2b_2);$
$y = (a_1c_2 - a_2c_2)/(a_1b_1 - a_2b_2).$

Теперь можно перейти к расчету трехкомпонентной сырьевой смеси исходя из химического состава сырьевых материалов. Химический состав исходных сырьевых материалов, приведенный к 100 масс. %, представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов, %

Компоненты	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	П.П.П.
Мел	4,01	0,26	1,13	51,99	0,48	0,25	41,88
Глина бурая	60,15	13,28	5,21	8,33	1,94	0,2	10,89
Пиритные огарки	13,01	3,82	77,76	2,25	0,27	2,89	—

Задаемся коэффициентом насыщение $KH = 0,9$ и силикатным модулем $n = 2,3$.

Силикатный модуль глины значительно превышает заданную величину. Низкий силикатный модуль мела лишь незначительно снизит силикатный модуль сырьевой смеси, так как содержание в меле кислотных оксидов очень мало. Таким образом понижение величины силикатного модуля требует понижения и величины глиноземного модуля, что приводит к выбору третьего компонента – пиритных огарков, то есть материала, богатого оксидом железа.

Определяем соотношения между сырьевыми компонентами:

$a_1 = 51,99 - 2,8\cdot4,01\cdot0,9 - 1,65\cdot0,26 - 0,35\cdot1,13 = 41,0603$
$a_2 = 4,26 - 2,3\cdot0,26 - 2,3\cdot1,13 = 1,063$
$b_1 = 8,33 - 2,8\cdot60,15\cdot0,9 - 1,65\cdot13,28 - 0,35\cdot5,21 = -166,9835$
$b_2 = 60,15 - 2,3\cdot13,28 - 2,3\cdot5,21 = 17,623$
$c_1 = 2,8\cdot13,01\cdot0,9 + 1,65\cdot3,82 + 0,35\cdot77,76 - 2,25 = 64,0542$

$c_2 = 2,3\cdot3,82 + 2,3\cdot77,76 - 13,01 = 174,624$
$x = 33,6121$
$y = 7,8814$

Таким образом, в сырьевой смеси на 1 вес. ч. огарков приходится 33,6121 вес. ч. мела и 7,8814 вес. ч. глины или состав сырьевой смеси составит: мела – 79,1 масс. %, глины – 18,55 масс. %, и огарков – 2,35 масс. %.

Расчет химического состава сырьевой смеси и клинкера приведены в табл. 2.

Таблица 2

Подсчет химического состава сырьевой смеси и клинкера

Компоненты	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	П.П.П.
Мел	3,17	0,21	0,89	41,12	0,38	0,2	33,13
Глина бурая	11.16	2,46	0,97	1,54	0,36	0,04	2,02
Пиритные огарки	0,31	0,09	1,83	0,05	0,01	0,06	—
Состав сырьевой смеси, %	14,64	2,76	3,69	42,71	0,75	0,3	35,15
Клинкер, %	22,57	4,26	5,69	65,86	1,16	0,46	—

$KH = [65,86 - (1,65\cdot4,26 + 0,35\cdot5,69 + 0,7\cdot0,46)]/2,8\cdot22,57 = 0,89$ (0,9)
$n = 22,57/(4,26 + 5,69) = 2,27$ (2,3)

Полученные значения коэффициента насыщение и силикатного модуля показывают, что расчет сырьевой смеси выполнен правильно.

Полученные сырьевые смеси обжигались в криптоловой печи при температурах 1200 – 1450°С в зависимости от количества добавки с изотермическими выдержками:

при 900°С – 1 час (для полная раскладка $CaCO_3$);

при max температуре – 2 часа (для полного протекания твердофазовых реакций образования основных клинкерных минералов).

Полученные портландцементные клинкеры были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (рис. 1)

Установлено, что в полученных клинкерах преобладающей фазой, является Ca_3SiO_5 ($d\cdot10^{-10}$ = 5.95, 3.035, 2.778, 2.61, 2.325, 2.187, 1.936, 1.766, 1.63, 1.544 м). Отмечено и присутствие следующих фаз: Ca_2SiO_4 ($d\cdot10^{-10}$ = 5.52, 3.88, 2.778, 2.746, 2.187, 1.98, 1.63 м); $Ca_3Al_2O_6$ ($d\cdot10^{-10}$ = 2.778, 2.693, 1.555 м); $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ ($d\cdot10^{-10}$ = 2.778, 2.61, 2.056 м).

Для клинкера с 5 масс. % добавки твердого шлама переработки газового конденсата отмечается значительное увеличение пиков, характерных для основных клинкерных минералов, что свидетельствует об интенсификации процессов фазообразования.

Из проведенных исследований установлено, что разработанные цементы относятся к гидравлическим вяжущим материалам с водоцементным отноше-

нием 0,27 – 0,34, сроками твердения – начало от 4 до 50 мин, конец от 7 до 140 мин, соответствуют марке „400” [4].

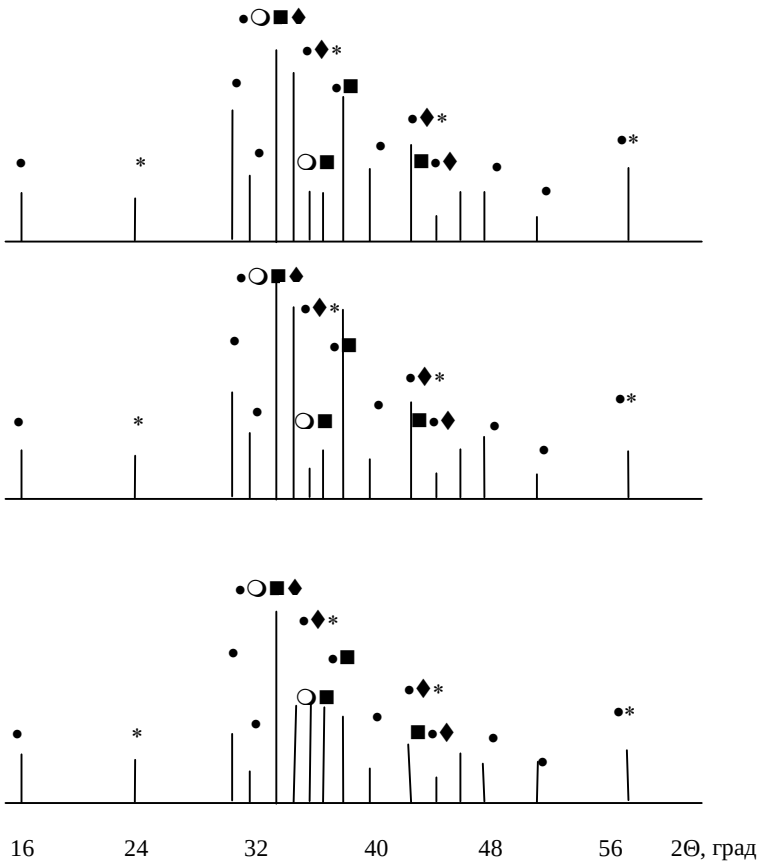

Рис. 1. Штрих-рентгенограммы клинкеров портландцемента

Проведенными исследованиями установлено, что наилучшие физико-механические свойства имеет портландцемент с 5 масс. % добавки твердого шлама переработки газового конденсата, который по своим свойствам превышает портландцемент без добавки.

Кроме того, температура обжига клинкера такого цемента составляла 1200°С, в отличие от клинкера портландцемента без добавки (1400°С).

Таким образом, твердые шламы переработки газового конденсата могут быть использованы в производстве портландцемента в качестве добавки-минерализатора. Разработанная технология является энергосберегающей, ее

внедрение позволит значительно сэкономить затраты на обжиг портландцементного клинкера.

Продукты гидратации полученного цемента оптимального состава были исследованы с помощью комплекса современных методов физико-химического анализа (рис. 2).

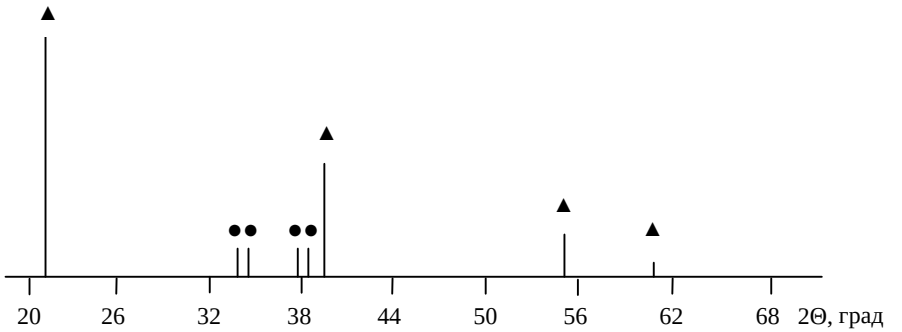

Рис. 2. Штрих – рентгенограмма гидратированного цемента

На рентгенограмме гидратированного цемента в возрасте 28 суток четко идентифицируются пики, которые отвечают $Ca(OH)_2$, образующегося в результате гидратации Ca_3SiO_5 ($d \cdot 10^{-10}$ = 4.908, 2.623, 1.927, 1.795 м).

По справочным данным и снятым рентгенограммам гидроксида кальция, интенсивность линии $2{,}63 \cdot 10^{-10}$ м в два раза большее линии $4{,}87 \cdot 10^{-10}$ м. На рентгенограммах гидратированного трехкальциевого силиката интенсивность линии $4{,}87 \cdot 10^{-10}$ м большее линии $2{,}63 \cdot 10^{-10}$ м и соотношение между их интенсивностями с возрастом цемента возрастает [5].

Также присутствуют пики, которые отвечают гидросиликатам тоберморитовой группы ($d \cdot 10^{-10}$ = 3.107, 3.033, 2.78, 2.747 м). Отсутствие пиков, характеризующих гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция, объясняется тем, что количество данных соединений в гидратированном цементе (менее 5 масс. %) находится вне чувствительности прибора.

На рис. 3 приведена термограмма гидратации цемента оптимального состава в возрасте 28 суток.

На термограмме присутствуют три эндотермических эффекта. Эффект при 180°С отвечает удалению физически связанной воды из гидросиликатов кальция, эффект при 595°С соответствует удалению химически связанной воды и разложению $Ca(OH)_2$ с переходом его в CaO, эффект при 920°С отвечает диссоциации вторичного $CaCO_3$, который образовался в процессе твердения цемента.

Следовательно, в результате проведенных исследований установлено, что основными продуктами гидратации полученного цемента оптимального состава являются гидросиликаты кальция и $Ca(OH)_2$.

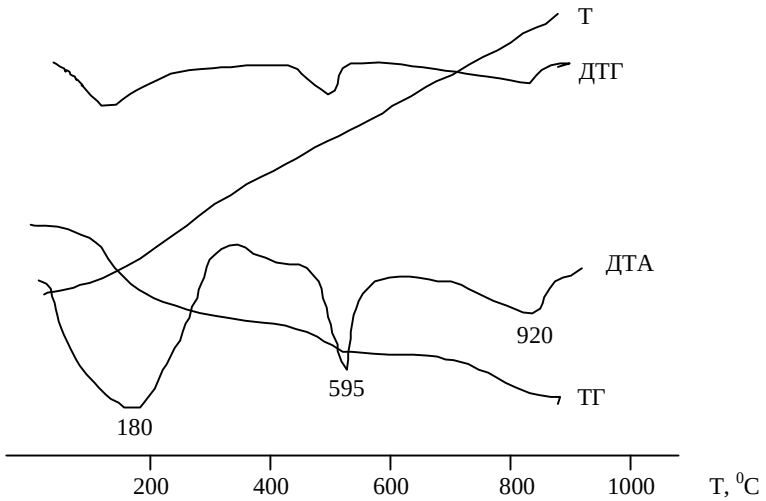

Рис. 3. Кривые ДТА гидратированного цемента оптимального состава

Таким образом, в результате проведенных исследований произведен расчет портландцементной сырьевой смеси исходя из сырьевых материалов ОАО «Балцем», определено оптимальное количество добавки жидких шламов переработки газового конденсата ШВПГКН для протекания твердофазных реакций при более низкой температуре, чем температура обжига традиционного портландцемента. Исследован клинкер полученного портландцемента и установлено, что основными клинкерными минералами цемента оптимального состава являются силикаты, алюминаты и алюмоферриты кальция. Изучены продукты гидратации разработанного портландцемента и установлено, что основными продуктами гидратации являются гидросиликаты кальция и $Ca(OH)_2$.

Список литературы: **1.** *В.І. Жуковін, П.М. Щербаков, Л.Ю. Сергієня, М.М. Раківненко, Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, С.В. Сандул.* Концепції утилізації та знешкодження нафтошламів або інших вуглеводневих відходів // Матер. 8-й Междунар. научн-практ. конф. «Нефть и газ Украины. – Львов: Изд-во «Центр Европы», 2004. – Т. 2. – С. 39-40. **2.** *Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Сандул С.В., Цапко Н.С., Ткачева З.И., Быканов С.Н.* Исследование влияния добавок нефтешламов на снижение энергии активации реакции разложения $CaCO_3$ портландцементной сырьевой смеси // Вісник Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут”. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – Вып. 27. – С. 153-158. **3.** *Бутт Ю.М., Тимашев В.В.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с. **4.** *Шабанова Г.Н., Корогодська А.М., Цапко Н.С., Ткачова З.І., Семенченко О.О., Попенко Г.С.* Дослідження можливості використання твердих відходів ШВПГКН у виробництві портландцементу // Вісник Національного технічного університету „Харківський політехнічний інститут”. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2004. – Вып. 32. – С. 64-69. **5.** *Формирование* и генезис микроструктуры цементного камня / Под. Ред. Л.Г. Шпыновой. – Львов: Выща школа, 1975. – 157 с.

Поступила в редколлегию 21.04.06.

УДК 504.661.185

М.А. ПОДУСТОВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»
В.И. ТОШИНСКИЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЕ ПРОИЗВОДСТВО ПАВ: ЕГО ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

В даній статті розглянуті питання техніко-економічних та екологічних показників виробництва поверхнево-активних речовин з мінімальним впливом на навколишнє природне середовище. Проведено порівнювання ресурсозберігаючих та екологічних показників пропонованого екологічно безпечного виробництва ПАР з найкращими закордонними аналогами.

In this article it has considered technical, economic and ecological attributes of the surface-active substances production with minimal influence to the natural environment. It has compared resource-saving and ecological attributes of proposing ecological safety surface-active substances production with the best foreign analogues.

Решение проблемы повышения экологической безопасности возможно лишь при проведении природоохранных мероприятий на отдельных промышленных предприятиях [1]. Учитывая значительные потребности в поверхностно-активных веществах (ПАВ) в Украине, настала необходимость в разработке экологически безопасных ресурсосберегающих производств ПАВ, что и было выполнено в предыдущих исследованиях, результаты которых опубликованы в литературе [2,3].

Целью данной работы является оценка технико-экономических и экологических показателей производства ПАВ.

Необходимо отметить, что совершенствование технологических процессов получения ПАВ связано с созданием типовых автоматизированных установок различной мощности. Унификация способов и основного оборудования должна обеспечить высокие технико-экономические и экологические показатели, надёжность процессов и качество получаемой продукции при переработке различного сырья. При разработке теоретических основ технологических процессов и оборудования для получения ПАВ мы исходили из концепции общности, преобладающего количества общих, типичных признаков технологии получения ПАВ из различного органического сырья. Такой подход позволяет выявить и количественно описать общие закономерности сульфатирования органического сырья с учётом особенностей перерабатываемых веществ.

Реализация принятых технических решений позволила разработать технологическую схему экологически безопасного ресурсосберегающего производства ПАВ.

На рисунке приведена схема техногенного воздействия предлагаемого производства ПАВ на окружающую среду.