

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

ВЯТКІН КОСТЯНТИН ІГОРОВИЧ



УДК 666.942

**ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ З
ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДУ ПЕРЕРОБКИ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТУ**

Спеціальність 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2016

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології будівельного виробництва і будівельних матеріалів Харківського національного університету міського господарства ім. О.М. Бекетова Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Рищенко Тетяна Дмитрівна,
Харківський національний університет
міського господарства імені О.М. Бекетова,
декан факультету архітектури, дизайну та
образотворчого мистецтва.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Плугін Дмитро Артурович,
Український державний університет залізничного
транспорту,
професор кафедри будівельних матеріалів, конструкцій
та споруд;

кандидат технічних наук, доцент
Казімагомедов Ібрагім Емірчубанович,
Харківський національний університет будівництва та
архітектури,
доцент кафедри будівельних матеріалів та виробів.

Захист відбудеться «02» червня 2016 р. о 12³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.820.02 в Українському державному університеті залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майдан Фейєрбаха, 7.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Українського державного університету залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майдан Фейєрбаха, 7 та на сайті <http://kart.edu.ua>

Автореферат розісланий «27» квітня 2016 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



Г.Л. Ватуля

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Шлами газопереробки, будучи одним з основних відходів газопереробних підприємств, продовжують накопичуватися на очисних спорудах галузі. При цьому під шламонакопичувачі відводяться земельні площі, що призводить до погіршення екологічного стану, оскільки шламові амбари є джерелом забруднення ґрунту і природних вод. Так, на ГПЗ при переробці 1 тис. т газу утворюється від 1 до 3 т газошламу.

На підприємствах газовидобувної, газопереробної і газохімічної промисловості країни накопичено понад 7 млн. т газошламів, що утворилися внаслідок технологічних процесів, ремонту обладнання та очищення резервуарів.

У даний час газові шлами є перспективним паливом, тому з огляду на сформований в Україні дефіцит енергоносіїв представляється доцільним використання його як компоненту котельних палив, а також самостійного палива, або як вигоряюча добавка у високотемпературних процесах, зокрема при виробництві будівельних матеріалів. Оскільки цемент є одними з найпоширеніших компонентів будівництва, актуальною є проблема використання відходів газопереробки у виробництві портландцементного клінкеру.

З цієї точки зору представляють інтерес відходи, які утворюються в процесі очищення і розгонці природного газу на Шебелинському відділенні з переробки газового конденсату та нафти ПАТ «Укргазвидобування» НАК «Нафтогаз України», що представляють собою суміш органічних і мінеральних речовин, здатних при температурі синтезу портландцементу підвищувати температуру випалу клінкеру за рахунок вигорання органічної складової і сприяти прискоренню процесів мінералоутворення за рахунок взаємодії його компонентів з неорганічною складовою відходів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційне дослідження виконано на кафедрі технології будівельного виробництва і будівельних матеріалів Харківського національного університету міського господарства ім. О.М. Бекетова у рамках держбюджетної теми МОН України «Матеріалознавські і технологічні рішення при зведенні і реконструкції будівель і споруд» (№ ДР 0112U001843), де здобувач був виконавцем окремих етапів теоретичних та експериментальних досліджень.

Мета і задачі дослідження. *Метою* дисертаційної роботи є теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження використання відходів переробки газового конденсату у виробництві портландцементу для зниження температури синтезу клінкеру.

Для досягнення мети поставлені *задачі*:

- термодинамічно обґрунтувати можливість синтезу основних клінкерних мінералів при більш низьких температурах в умовах використання шламу переробки газового конденсату як органо-мінеральної добавки;
- обґрунтувати введення оптимальної кількості шламу переробки газового конденсату до складу вихідної суміші портландцементного клінкеру;

- дослідити процеси мінералоутворення, що протікають в портландцементній сировинній суміші;
- вивчити процеси гідратації портландцементу з орґано-мінеральною добавкою;
- визначити фізико-механічні властивості отриманого клінкеру з використанням шламу переробки газового конденсату.

Об'єкт дослідження – процеси мінералоутворення і гідратації, що протікають у портландцементі з орґано-мінеральною добавкою.

Предмет дослідження – портландцементний клінкер з орґано-мінеральною добавкою.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань застосовувався комплекс сучасних методів теоретичних і експериментальних досліджень. В роботі використовувалися методики термодинамічного аналізу хімічних реакцій. Експериментальні дослідження фазового складу клінкеру і продуктів гідратації проводились з використанням комплексу апаратурних фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-3М), дериватографічного (дериватограф Q-1500DF системи F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey), петрографічного (3D скануючий лазерний мікроскоп Confotec 150). Перебіг процесів мінералоутворення досліджувався визначенням вмісту вільного кальцію оксиду за допомогою етил-гліцератного методу аналізу. Фізико-механічні властивості розроблених матеріалів визначалися відповідно до стандарту ДСТУ EN 196-(1, 3):2007.

Достовірність та обґрунтованість одержаних результатів. Надані в дисертаційній роботі положення, висновки та рекомендації є достовірними і обґрунтованими. Достовірність теоретичних розрахунків та експериментальних даних підтверджується повторенням і узгодженістю результатів багатопланового експерименту, проведеного за одних і тих же умов, а також комплексом сучасних фізико-хімічних методів аналізу. Дані досліджень в галузі твердофазного синтезу та процесів гідратації портландцементу з орґано-мінеральною добавкою не суперечать положенням теорій мінералоутворення і тужавіння в'язучих матеріалів, повною мірою узгоджуються з даними інших провідних дослідників галузі в'язучих матеріалів.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше термодинамічно обґрунтовано можливість синтезу основних клінкерних мінералів Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ при знижених температурах в умовах використання шламу переробки газового конденсату як мінеральної добавки і встановлено, що в присутності орґанічної складової газошламу реакції утворення основних клінкерних мінералів стають термодинамічно можливими при температурах 800 К;
- вперше досліджено процеси мінералоутворення, що протікають в портландцементній сировинній суміші з добавкою шламу переробки газового конденсату та встановлено, що оскільки енергія активації реакції фазоутворення

(18,21 кДж/моль) на порядок нижче енергії активації реакції розкладу CaCO_3 (209,382 кДж/моль), то утворення основних клінкерних мінералів починається в момент розкладання кальцію карбонату без додаткових енергетичних витрат, що компенсуються енергією згоряння органічної складової газошламу;

– дістало подальшого розвитку дослідження процесів гідратації портландцементу з органо-мінеральною добавкою та встановлено, що ефект зміцнення цементного каменю забезпечується зміною характеру формування кристалогідратних зростків, якісними і кількісними змінами умов кристалізації основних фаз; спостерігається повне протікання гідратації Ca_3SiO_5 з одночасним забезпеченням повноти гідратації $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, зменшенням кількості виділеного портландиту і збільшенням синтезованого еtringиту голчастої морфології, який армує кристалогідратні гетерофазні зростки в структурі цементного каменю; збільшується кількість поліморфних модифікацій карбонатів кальцію; наявні гідросилікати і гідроалюмокарбонати кальцію, що сприяє наявності колоїдних компонентів в кристалогідратних зростках і демпфує механічні напруження при зростанні кристалів основних фаз.

Практичне значення одержаних результатів для будівельної галузі полягає у тому, що проведені теоретичні та експериментальні дослідження дозволяють оптимізувати кількість добавки шламу переробки газового конденсату до складу вихідної суміші портландцементного клінкеру. Розроблено енергозберігаючу технологію портландцементу, що дозволяє знизити температуру синтезу клінкера на 100-150 °С. Визначено фізико-механічні та технічні властивості цементу. Встановлено, що портландцемент, отриманий з використанням газошламів, відноситься до гідравлічних в'язучих матеріалів з нормальною густиною 0,27-0,29 %, термінами схоплювання: початок від 54 до 60 хв, кінець від 90 до 150 хв, має марку «400».

Розроблено технічні умови і технологічний регламент та випущено дослідно-промислому партію портландцементу з органо-мінеральною добавкою в умовах ТОВ НВП «Домінанта» (м. Костянтинівка Донецької області). Установлено, що за фізико-механічними характеристиками отриманий портландцемент повністю відповідає ДСТУ EN 196-(1, 3): 2007.

Виконані техніко-економічні розрахунки показали ефективність впровадження запропонованої технології виробництва портландцементу з органо-мінеральною добавкою. Портландцемент дослідно-промислової партії впроваджено на ПКП «Бетонікс» ТОВ (м. Харків) і ТОВ НВП «Домінанта» для виробництва бетонів різного призначення.

Результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальний процес кафедри технології будівельного виробництва та будівельних матеріалів Харківського національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова при підготовці студентів за напрямом 6.060101 – «Будівництво».

Особистий внесок здобувача. Автором дисертаційної роботи проведено термодинамічний аналіз можливості синтезу основних клінкерних мінералів в умовах використання шламу переробки газового конденсату як органо-мінеральної добавки; досліджено шлам переробки газового конденсату і встановлено можливість його використання при виробництві портландцементу; обґрунтовано введення оптимальної кількості шламу переробки газового конденсату до складу вихідної суміші портландцементного клінкеру; досліджено процеси мінералоутворення і гідrataції портландцементу з органо-мінеральною добавкою; визначено вплив шламу переробки газового конденсату на основні фізико-механічні властивості портландцементу; розроблено проекти технічної документації і випущена дослідно-промислова партія портландцементу з органо-мінеральною добавкою. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів та формулювання висновків виконувались здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: 2nd International Scientific Conference «European Applied Science: modern approaches in scientific researches» (м. Штутгарт, Німеччина, 18-19 лютого 2013 р.); науково-практичній конференції, присвяченій міжнародному дню геоінформаційних систем (м. Харків, 19 листопада 2014 р.); міжнародній науково-практичній конференції «Європейські стандарти економічного розвитку, оцінки, землеустрою та кадастру: шляхи їх реалізації в Україні» (м. Харків, 26 -27 березня 2015 р.); VII міжнародній науковій конференції «Ресурс і безпека експлуатації конструкцій будівель та споруд» (м. Харків, 20-21 жовтня 2015 р.); міжнародній науково-практичній конференції «Эффективные технологические решения в строительстве с использованием бетонов нового поколения» (м. Харків, 28-29 жовтня 2015 р.) та на науковому семінарі кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Українського державного університету залізничного транспорту (м. Харків, 16 березня, 2016 р.).

Публікації. Основні положення та наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 12 наукових публікаціях, з них: 1 монографія, 7 статей у наукових фахових виданнях України (з них 2 – у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз); 4 – у тезах та матеріалах конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Дисертація викладена на 171 сторінці і містить 109 сторінок основного тексту, в тому числі 39 рисунків, 10 таблиць, 128 найменувань літератури та 7 додатків на 31 сторінці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, наукове і практичне значення отриманих результатів, поставлено мету і визначено напрямки її досягнення, надано загальну характеристику роботи.

Перший розділ присвячено аналізу наукової та патентної літератури щодо питань одержання в'язучих матеріалів з використанням відходів різноманітних галузей промисловості, у тому числі газо- та нафтовидобувної. Визначено недоліки та сучасні світові тенденції виробництва портландцементу.

Відзначено, що підвищені вимоги до зменшення витрат при випалюванні клінкеру вимагають пошуку нових альтернативних видів палива, а також використання прийомів, які б дали можливість вводити частину палива в найбільш енергонасичену зону обертової печі – зону кальцинації. Це дозволяє зменшити на 8,6 % загальні витрати палива. Крім того, для ведення процесу випалу клінкеру в зону спікання подається до 65 % надлишку тепла, необхідного для цієї зони. Це, в свою чергу, призводить до перевищення температур та сприяє утворенню швів на поверхні футеровки, погіршує умови експлуатації вогнетривкої кладки і обмазки.

Одним із способів вирішення цієї проблеми є введення частини палива (вугілля або важких фракцій нафти) у сировинний шлам при мокрому способі отримання цементу. Це дасть можливість зменшити витрати газоподібного палива і разом з тим використовувати відходи промисловості – породи вуглезбагачення, нафтові шлами, кислі гудрони та ін. Технічна можливість використання таких відходів доведена великою кількістю досліджень і багаторічним досвідом роботи багатьох підприємств.

В Україні природний газ та газовий конденсат є одними з ресурсів, що найбільш широко видобувається. При їх переробці утворюються рідкі відходи (газошлам), які за своїми властивостями, хімічним і фазовим складом є аналогом нафтошламів.

Таким чином, актуальним є теоретичне обґрунтування та експериментальне підтвердження використання відходів переробки газового конденсату у виробництві портландцементу для зниження температури синтезу клінкеру при незмінних заданих модульних і фізико-механічних характеристиках.

В другому розділі наведена характеристика вихідних сировинних матеріалів, обґрунтовано можливість використання відходів у технології в'язучих матеріалів, визначено вибір методик експериментальних досліджень, наведено опис розрахункових методів, використаних у дисертаційній роботі.

Термодинамічні розрахунки проводилися відповідно зі стандартними методиками.

Для синтезу зразків заданого фазового складу проводилося послідовне подрібнення, формування і випалення сировинних сумішей.

Ретельне подрібнення і змішування сировинних компонентів здійснювалося у лабораторному порцеляновому млині «мокрим» способом (вологість 50 %). Тонкість помелу контролювалася ситовим аналізом (повний прохід через сито № 008).

Сировинні суміші брикетувалися на гідравлічному пресі типу П-125 при питомому тиску пресування 60-80 МПа. Випал брикетів проводився в силітовій і

криптоловії печах. Вимірювання температур в зоні випалу проводилися за допомогою оптичного пірметра «Смотрич-5П-01» і ППР – термопари. Повнота протікання синтезу сполук контролювалася методом хімічного аналізу за відсутністю вільного оксиду кальцію.

Величина питомої поверхні цементу визначалася методом повітропроникності за ДСТУ EN 196-3: 2007.

Дослідження мінеральної частини відходів, фазового складу продуктів випалу сировинних сумішей і гідратації цементів здійснювалося із залученням фізико-хімічних методів аналізу. Термогравіметричні дослідження проводилися на дериватографі Q-1500D F системи Paulik – J. Paulik – L. Erdey при нагріванні проб до 1000 °С у повітряному середовищі. Рентгенофазовий аналіз проводився на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М (анод – мідний, фільтр нікелевий, анодна напруга – 35 кВ, анодний струм – 20 мА). Ідентифікацію сполук за рентгенограмами здійснювали відповідно до картотеки стандартних даних ASTM. Петрографічний аналіз виконувався за допомогою 3D скануючого лазерного мікроскопу Confotec 150.

Фізико-механічні випробування цементу проводилися відповідно до методики малих зразків М.І. Стрелкова, а оптимальні склади цементу випробовувалися відповідно до ДСТУ EN 196-(1, 3): 2007 «Методи випробування цементу».

У третьому розділі наведено обґрунтування можливості використання газошламів у виробництві портландцементу.

Розглянуто реакції утворення основних клінкерних мінералів: Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ із вихідних сировинних матеріалів: вапняку, глини та піритних недогарків за відсутності та у присутності вуглецю. Результати термодинамічних розрахунків реакцій мінералоутворення наведено на рис. 1-4.

Встановлено, що в присутності вуглецю реакції утворення основних клінкерних мінералів стають термодинамічно більш вірогідними.

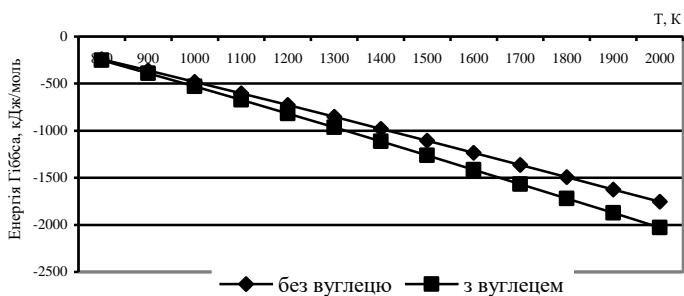


Рис. 1. Залежність енергії Гіббса від температури при утворенні Ca_2SiO_4

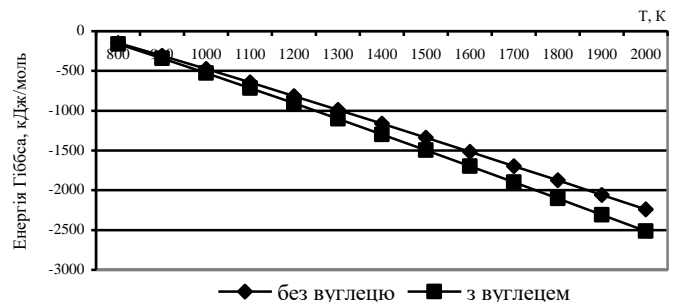


Рис. 2. Залежність енергії Гіббса від температури при утворенні Ca_3SiO_5

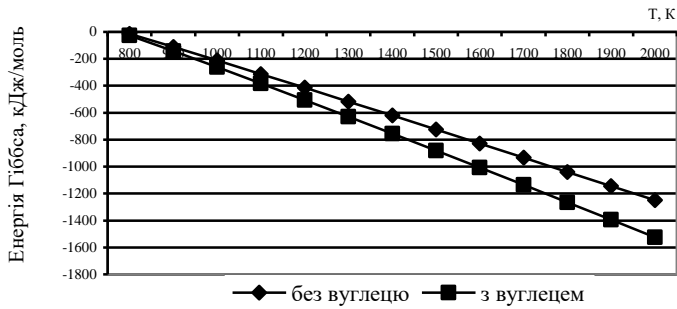


Рис. 3. Залежність енергії Гіббса від температури при утворенні $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

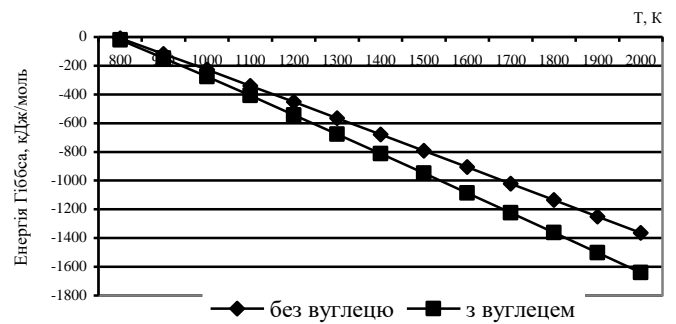


Рис. 4. Залежність енергії Гіббса від температури при утворенні $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$

Встановлено, що при нагріванні відходів газопереробки між мінеральною і органічною складовими відходів починаються реакції взаємодії, а продукти реакції чинять інтенсифікуючу дію на реакції розкладання карбонату кальцію, що створює умови для протікання реакцій утворення дво- та трикальцієвого силікатів при більш низьких температурах, ніж при звичайній технології випалу клінкеру.

В результаті дослідження хімічного складу продукту перегонки рідкої частини газошламу встановлено, що при температурі кипіння з нафтової складової виділяються іптани – нижчі циклоалкани, а в кінці кипіння – нафтові вуглеводні (вищі циклоалкани). В результаті дослідження фазового складу мінеральної частини відходів газопереробки встановлено, що вона представлена, в основному, галітом NaCl , гематитом Fe_2O_3 , кварцом SiO_2 , діопсидом $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ і ангідритом CaSO_4 .

Відзначено, що утворення аліту істотно прискорюється в галогенвмісному розплаві мінеральної складової газошламу через підвищену швидкість розчинення частинок і дифузії іонів. Іони хлору в розплаві, підвищуючи кислотність розплаву, прискорюють швидкість розчинення Ca_2SiO_4 більш, ніж в 2 рази. Особливо швидкість розчинення Ca_2SiO_4 збільшується в луговмісному розплаві з появою високорухливих іонів Na^+ . Таким чином, відходи газопереробки можуть бути використані як один з компонентів сировинної суміші портландцементного клінкеру (вигоряюча корегуюча добавка).

При заданому коефіцієнті насичення $\text{KH} = 0,9$ і силікатному модулі $n = 2,3$ розрахована трикомпонентна сировинна суміш для отримання портландцементного клінкеру з різною кількістю коригуючої добавки газошламу. Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних сировинних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %								
	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	R ₂ O	SO ₃	хлор иди	в.п.п
Крейда Балаклейського родовища	52,85	3,52	0,47	1,04	0,24	0,31	0,13	0,01	41,43

Глина Балаклейського родовища	15,85	48,93	3,85	9,80	1,62	2,35	0,67	0,01	16,92
Піритні недогарки ПАТ «Сумхімпром»	2,25	13,01	77,76	3,82	0,27	-	2,89	-	-
Шлам переробки газового конденсату (газошлам)	0,13	0,20	1,00	-	0,03	3,82	0,11	6,00	88,71

Проведено дослідження процесів перетворення сировинних сумішей з різною кількістю добавки газошламу та визначено, що сировинна суміш портландцементу без добавок (рис. 5, а) при нагріванні до 1000 °С поводить себе аналогічно сировинній суміші з 10 мас. % добавки (рис. 5, в).

На термограмі сировинної суміші з 5 мас. % добавки (рис. 5, б) відзначається збільшення термічних ефектів в інтервалі температур 400-700 °С, що пов'язано з інтенсивним виділенням органічної фази шламу і інтенсифікацією процесів перетворення сировинних матеріалів. Відзначається поглиблення ефектів при 960–980 °С, які відповідають розкладанню CaCO_3 сировинної суміші.

Були визначені енергії активації розкладання CaCO_3 в присутності відходу переробки газового конденсату. В результаті проведених розрахунків встановлено, що введення в портландцементну сировинну суміш 5 мас. % добавки відходу переробки газового конденсату знижує енергію активації розкладання CaCO_3 на 19,046 кДж/моль.

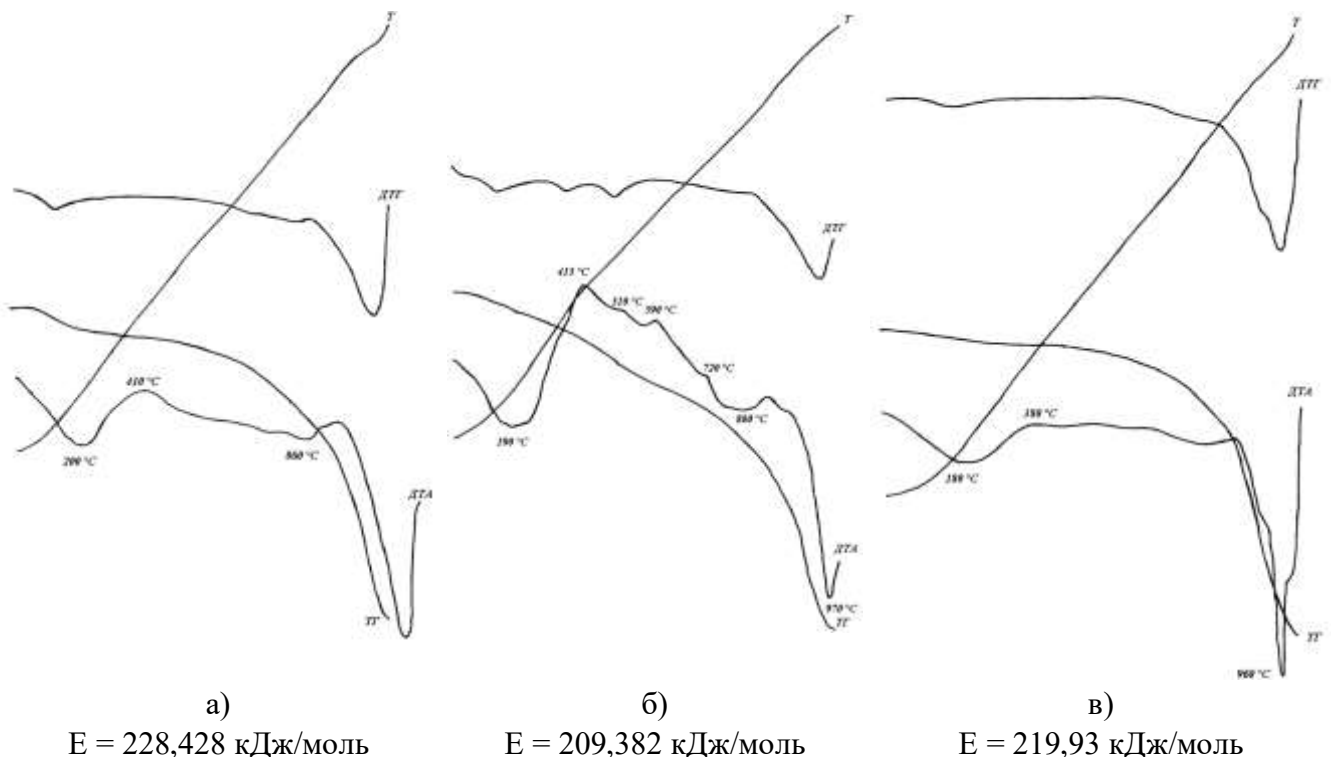


Рис. 5. Термограми сумішей портландцементу з різною кількістю добавки газошламу: а) без добавки; б) з 5 мас. % добавки; в) з 10 мас. % добавки

Введення збільшеної кількості добавки (10 мас. %) не є ефективним, оскільки енергія активації підвищується.

У четвертому розділі представлені результати отримання портландцементу з використанням відходів переробки газового конденсату.

Проведено фізико-хімічні дослідження клінкерів портландцементів розроблених складів (рис. 6) і встановлено, що переважною фазою є Ca_3SiO_5 . Присутні також фази Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$. Для клінкеру з 5 мас. % добавки твердого шламу переробки газового конденсату відзначається значне збільшення піків, характерних для основних клінкерних мінералів, що свідчить про інтенсифікацію процесів фазоутворення.

Фізико-механічні випробування отриманих цементів проводилися відповідно до ДСТУ EN 196- (1, 3):2007 (табл. 2).

З результатів проведених досліджень встановлено, що розроблені цементы відносяться до гідралічних в’яжучих матеріалів.

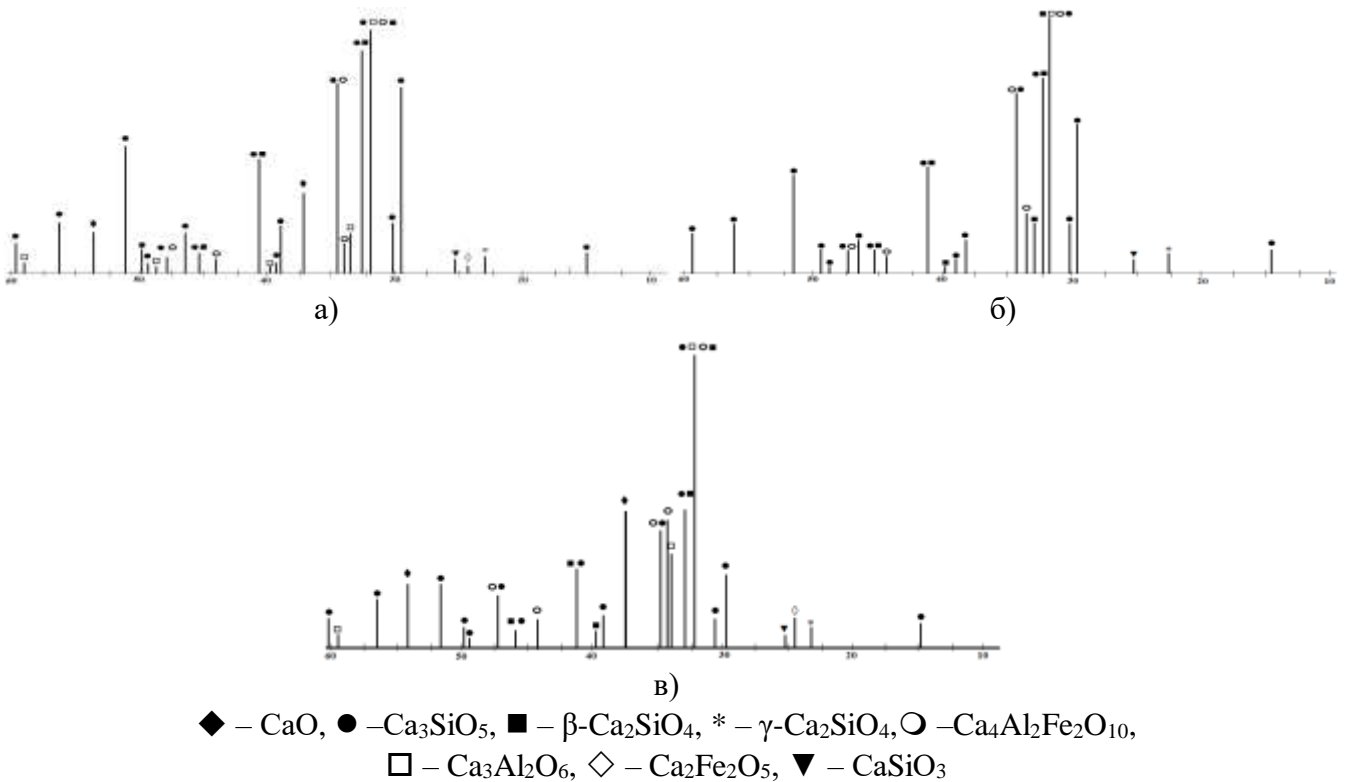


Рис. 6. Штрих-рентгенограми клінкеру портландцементу з різною кількістю добавки: а) без добавки; б) з 5 мас. % добавки; в) з 10 мас. % добавки

Таблиця 2

Результати фізико-механічних випробувань розроблених портландцементів

Склад цементу	Нормальна густина, %		Терміни тужавіння, хв				Межа міцності при стиску, МПа, у віці 28 дів	
	без гіпсу	з гіпсом	без гіпсу		з гіпсом		без гіпсу	з гіпсом
			початок	кінець	початок	кінець		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Портландцемент	0,29	0,27	4	7	54	90	41	46

без добавки								
Портландцемент з 5 мас. % добавки	0,32	0,29	5	9	60	150	41	48
Портландцемент з 10 мас. % добавки	0,27	0,27	6	10	58	95	38	44

Швидкі терміни схоплювання (початок – 4-6 хв, кінець – 7-10 хв) зумовили необхідність додавання під час помелу 3 мас. % гіпсового каменю. Отримані портландцементи мають водоцементне відношення 0,27-0,34, терміни тужавіння: початок від 54 до 60 хв, кінець від 90 до 150 хв. За результатами визначення границі міцності при стиску стандартних зразків отримані портландцементи мають марку «400».

Досліджено процеси фазоутворення в сировинних сумішах портландцементу з органо-мінеральною добавкою. Результати експериментальних досліджень твердофазних процесів, що протікають у сировинній суміші для отримання портландцементу клінкеру з органо-мінеральною добавкою в інтервалі температур 900–1200 °С доводять, що реакції взаємодії оксиду кальцію з кислотними оксидами з помітною швидкістю починають протікати вже при 900 °С і закінчуються при 1200 °С. Встановлено, що для всіх значень температури залежність $I = f(\tau)$ є лінійною, що свідчить про дифузний характер взаємодії оксидів (рис. 7).

Прямі лінії не виходять з початкової точки координат, а відсікають на осі ординат відрізки. Це свідчить про те, що в початковий період протікання процесу швидкість лімітується хімічною взаємодією компонентів сировинної суміші на границі розділу фаз і тільки після утворення безперервного шару продуктів твердофазних реакцій швидкість процесу визначається дифузним характером.

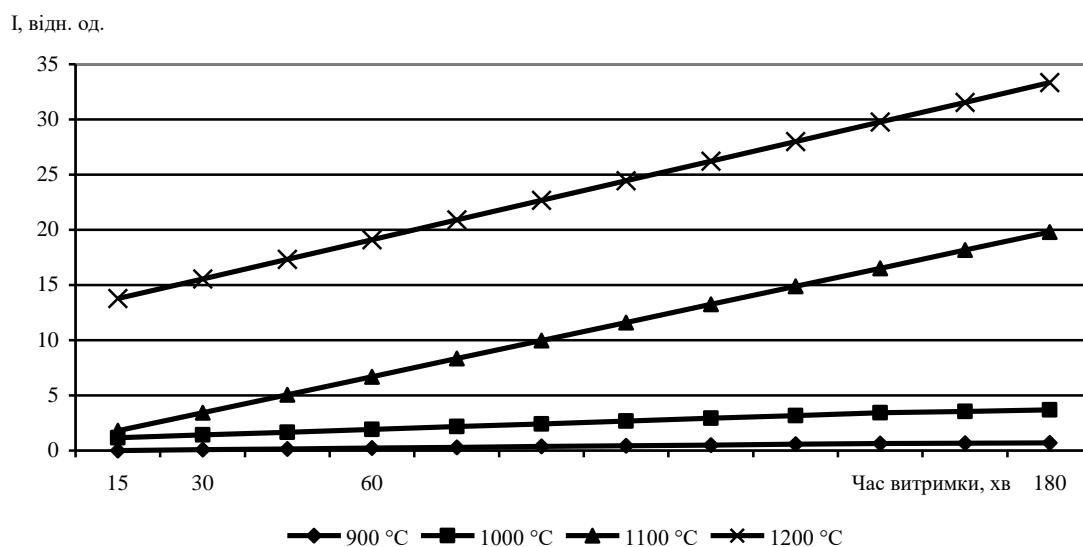


Рис. 7. Залежність швидкості реакції від температури та часу витримки

Процеси фазоутворення у портландцементному клінкеру з органо-мінеральною добавкою протікають за рахунок реакцій у твердій фазі, швидкість

яких задовільно описується рівнянням Гінстлінга–Броунштейна. Константа швидкості реакції фазоутворення портландцементного клінкеру з органо-мінеральною добавкою має вигляд:

$$K = 7,24 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{18,21}{RT}}$$

Встановлено, що дані, отримані для енергії активації швидкості реакції фазоутворення задовільно узгоджуються з даними, отриманими для енергії активації реакції розкладання карбонату кальцію. Оскільки енергія активації реакції фазоутворення (18,21 кДж/моль) на порядок нижче енергії активації реакції розкладання CaCO_3 (209,382 кДж/моль), то утворення основних клінкерних мінералів буде починатися в момент розкладання карбонату кальцію без додаткових енергетичних витрат, що компенсуються енергією згоряння органічної складової газошламу.

У результаті проведених рентгенофазових досліджень спеків було встановлено, що максимальна кількість та інтенсивність піків відповідає утворенню силікатів кальцію, це свідчить про підвищені значення коефіцієнту насичення та відповідні модульні характеристики (рис. 8).

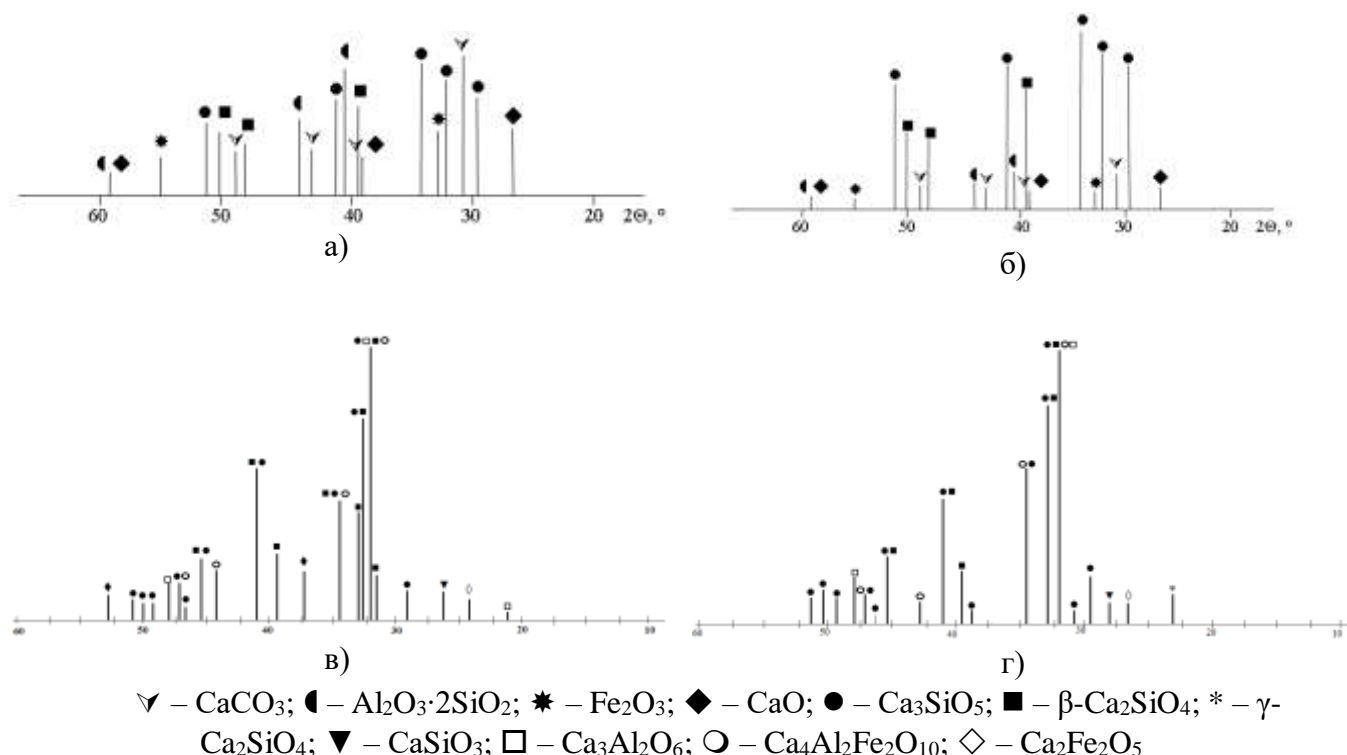


Рис. 8. Штрих-рентгенограми спеків, випалених при різних температурах з витримкою 180 хв: а - 900 °С, б - 1000 °С, в - 1100 °С, г - 1200 °С

На всіх рентгенограмах відсутні піки, які характерні для вуглецю, або вуглецевмісних сполук, що свідчить про повне вигорання органічної складової відходів та участь її у процесі фазоутворення як мінералізатора. Визначено, що при 1200 °С до 180 хв синтезу, окрім основних клінкерних фаз, у зразках присутні CaSiO_3 , $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ та $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, що свідчить про неповне завершення процесу

фазоутворення. Для запобігання утворенню небажаних сполук температура випалу була підвищена до 1300 °С, а витримка знижена до 2 годин (рис. 9).

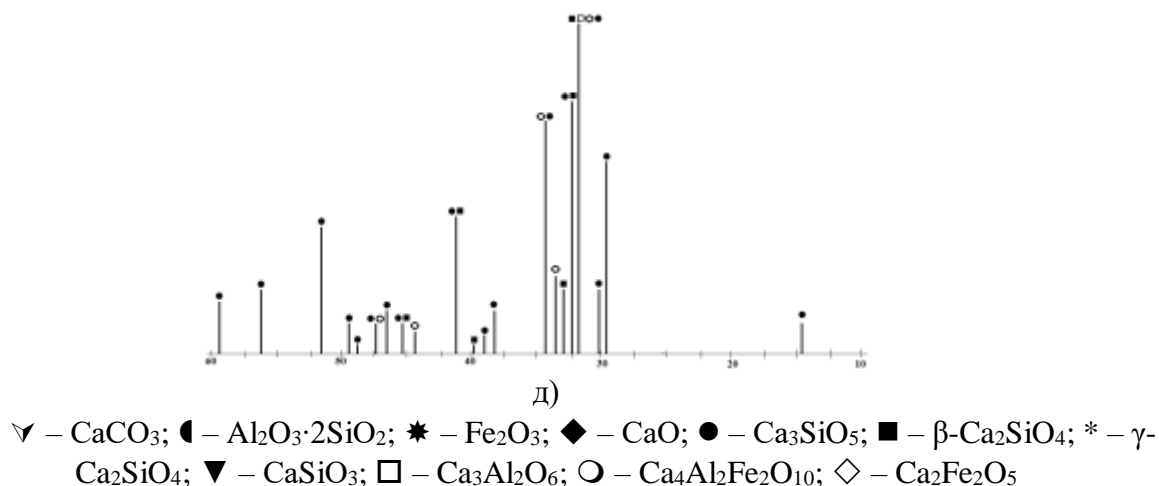


Рис. 9. Штрих-рентгенограма спеку, випаленого при температурі 1300 °С з витримкою 120 хв

Встановлено, що в отриманому спеку відсутній вільний оксид кальцію, ферит і моносилікат кальцію. Фазовий склад характеризується наявністю основних клінкерних мінералів Ca₃SiO₅, β-Ca₂SiO₄, Ca₃Al₂O₆, Ca₄Al₂Fe₂O₁₀, що свідчить про закінчення процесів мінералоутворення при 1300 °С, що на 150 °С нижче температури випалу портландцементного клінкеру без добавки. Клінкер характеризується наявністю окремих блоків – агрегатів, утворених паралельно орієнтованими шарами лускових полікристалів. Паралельна шаруватість на окремих ділянках виявляється досить чітко, що відповідає силікатам кальцію. Дрібнокристалічні утворення відповідають алюмінатам кальцію та клінкерному склу (рис. 10, а).

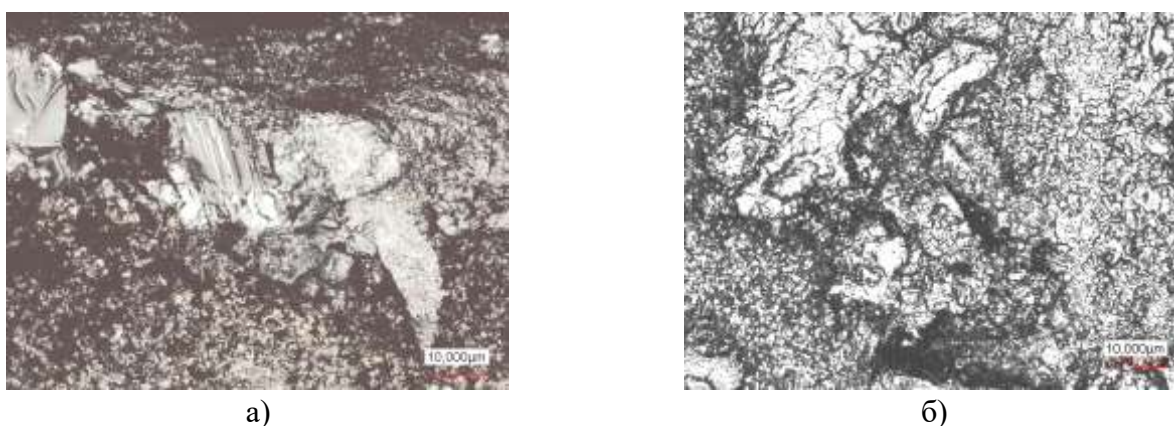
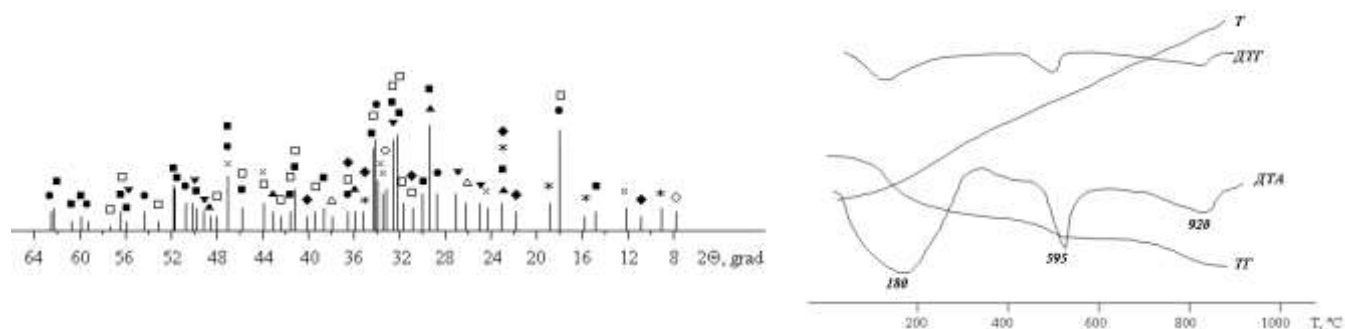


Рис. 10. Результати петрографічного аналізу: а – клінкер; б – гідратований портландцемент у віці 28 діб (збільшення ×100)

Продукти гідратації отриманого цементу оптимального складу досліджені за допомогою комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу (рис. 11).

Ефект зміцнення портландцементу з органо-мінеральною добавкою забезпечується зміною характеру формування кристалогідратних зростків, якісними і кількісними змінами умов кристалізації основних фаз.



- – Ca_3SiO_5 , ● – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ▼ – CaCO_3 (ватерит), ▲ – CaCO_3 (кальцит), × – $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{O}_5$,
 □ – Ca_2SiO_4 , * – $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, △ – CaCO_3 (араконит),
 ◆ – $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})\cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$, ◇ – $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ○ – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

Рис. 11. Результати рентгенографічного та диференційно-термічного аналізу гідратованого цементу з органо-мінеральною добавкою у віці 28 діб

Спостерігається повне протікання гідратації Ca_3SiO_5 з одночасним забезпеченням повноти гідратації $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, зменшенням кількості виділеного портландиту і збільшенням синтезованого еtringиту голчастої морфології, який армує кристалогідратні гетерофазні зростки в структурі цементного каменю. Збільшується кількість поліморфних модифікацій карбонатів кальцію.

Наявні гідросилікати і гідроалюмокарбонати кальцію, що сприяє наявності колоїдних компонентів в кристалогідратних зростках і демпфує механічні напруги при зростанні кристалів основних фаз.

Отримані дані повністю підтверджуються термогравіметричними та петрографічними дослідженнями (рис. 10, б; 11). Мікроструктура цементного каменю щільна, без значних пор.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що основними продуктами гідратації отриманого портландцементу з органо-мінеральною добавкою є гідросилікати, гідрокарбоалюмінати кальцію, портландит, еtringит та вторинний карбонат кальцію у колоїдному, кристалічному та крипстокристалічному стані. Саме таке поєднання гідратних новоутворень забезпечує міцність затверділого цементного каменю.

У п'ятому розділі наведені результати розробки технології портландцементу з органо-мінеральною добавкою.

Для виробництва промислової партії портландцементу з органо-мінеральною добавкою в умовах ТОВ НВП «Домінанта» були розроблені технічні умови «Портландцемент з органо-мінеральною добавкою» і технологічний регламент.

Розроблено технологічну схему виробництва портландцементу з органо-мінеральною добавкою в промислових умовах ТОВ НВП «Домінанта» з використанням наявного обладнання без додаткових капітальних вкладень.

Встановлено, що розроблений портландцемент з органо-мінеральною добавкою при зниженні на 150 °С температури випалу має більш високі фізико-механічні властивості, ніж портландцемент, отриманий зі стандартного клінкеру (табл. 3).

Таблиця 3

Порівняльна характеристика портландцементів

Показник	ПЦ І-400Р-Н, ПАТ «ЄВРОЦЕМЕНТ- УКРАЇНА	Розроблений портландцемент з органомінеральною добавкою
Температура випалу клінкера, °С	1450	1300
Тонкість помелу		
– остаток на ситі № 008, %	8,3	5,2
– питома поверхня за Блейном, м ² /кг	350	400
Терміни тужавіння, год – хв		
– початок	3-10	0-50
– кінець	4-20	2-20
Міцність при стиску, МПа		
– 2 доби	22	25
– 28 діб	42	45

Отриманий портландцемент промислової партії може бути застосований для виготовлення бетонних монолітних конструкцій.

Проведено техніко-економічний розрахунок стосовно параметрам роботи обертової печі з випалювання цементного клінкеру, отриманого мокрим способом. Встановлено, що при заданому режимі роботи печі річна економія природного газу складає 1290 тис. м³/рік.

Загальна економія витрат на природний газ за рік складе 10,7 млн. грн/рік. Загальний економічний ефект при впровадженні розробленої технології виробництва портландцементу з органо-мінеральною добавкою складе 10,5 млн. грн/рік.

У додатках наведено результати термодинамічних розрахунків, технічні умови та технологічний регламент на випуск дослідно-промислової партії портландцементу з органо-мінеральною добавкою, акт випуску дослідно-експериментальної партії цементу, акти про впровадження у промисловість та навчальний процес.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи було вирішено науково-практичну задачу – теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено можливість використання відходів переробки газового конденсату в виробництві портландцементу для зниження температури синтезу клінкеру на 150 °С при незмінних заданих модульних і фізико-механічних характеристиках.

За результатами роботи були зроблені наступні висновки:

1. Термодинамічно обґрунтовано можливість синтезу основних клінкерних мінералів Ca_3SiO_5 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ при знижених температурах в умовах використання шламу переробки газового конденсату як мінеральної добавки і встановлено, що в присутності органічної складової газошламу реакції утворення основних клінкерних мінералів стають термодинамічно можливими при температурах 800 К.

2. Встановлено, що при нагріванні відходів газопереробки між мінеральною і органічною складовими відходів починаються реакції взаємодії, а продукти реакції здійснюють інтенсифікуючу дію на реакції розкладання карбонату кальцію, що створює умови для протікання реакцій утворення дво- та трикальцієвого силікатів при більш низьких температурах, ніж при звичайній технології випалу клінкеру. За результатами фізико-хімічного аналізу процесів, що протікають у сировинних сумішах для отримання клінкеру портландцементу оптимізовано раціональну кількість органо-мінеральної добавки, що інтенсифікує перетворення сировинних матеріалів – 5 мас. %.

3. Досліджено процеси фазоутворення в сировинних сумішах клінкеру портландцементу з органо-мінеральною добавкою. Дані, які отримані для енергії активації швидкості реакції фазоутворення задовільно узгоджуються з даними, отриманими для енергії активації реакції розкладання карбонату кальцію. Оскільки енергія активації реакції фазоутворення (18,21 кДж/моль) на порядок нижче енергії активації реакції розкладу CaCO_3 (209,382 кДж/моль), то утворення основних клінкерних мінералів починається в момент розкладання карбонату кальцію без додаткових енергетичних витрат, що компенсуються енергією згоряння органічної складової газошламу.

4. Визначено, що при 1200 °С до 180 хв синтезу, окрім основних клінкерних фаз, у зразках присутні CaSiO_3 , $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ та $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, що свідчить про неповне завершення процесу фазоутворення. Для запобігання утворенню небажаних сполук температура випалу була підвищена до 1300 °С, а витримка знижена до 2 годин. Встановлено, що в отриманому спеку відсутній вільний оксид кальцію, ферит і моносилікат кальцію. Фазовий склад характеризується наявністю основних клінкерних мінералів Ca_3SiO_5 , $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, що свідчить про закінчення процесів мінералоутворення при 1300 °С, що на 150 °С нижче температури випалу портландцементного клінкеру без добавки.

5. Продукти гідратації отриманого цементу оптимального складу були досліджені за допомогою комплексу сучасних методів фізико-хімічного аналізу. Встановлено, що основними продуктами гідратації отриманого портландцементу з органо-мінеральною добавкою є гідросилікати, гідрокарбоалюмінати кальцію, портландит, еtringит та вторинний карбонат кальцію у колоїдному, кристалічному та криптокристалічному стані. Саме таке поєднання гідратних новоутворень забезпечує міцність затверділого цементного каменю.

6. Фізико-механічні випробування отриманих цементів здійснювалися відповідно до ДСТУ EN 196-(1, 3):2007. З результатів проведених досліджень встановлено, що розроблені цементи відносяться до гідравлічних в'язучих

матеріалів. Швидкі терміни схоплювання (початок – 4-6 хв, кінець – 7-10 хв) зумовили необхідність додавання під час помелу 3 мас. % гіпсового каменю. Отримані портландцементи мають водоцементне відношення 0,27-0,34, терміни тужавіння: початок від 54 до 60 хв, кінець від 90 до 150 хв. За результатами визначення межі міцності при стиску стандартних зразків отримано портландцемент марки «400».

7. Розроблено технічні умови і технологічний регламент на виробництво дослідно-промислових партій портландцементу з органо-мінеральною добавкою. Проведено техніко-економічний розрахунок параметрів роботи обертової печі випалу цементного клінкеру за мокрим способом по газу 1290 тис. м³/рік. Загальна економія витрат на природний газ за рік складе 10,7 млн. грн/рік. Загальний економічний ефект при впровадженні розробленої технології виробництва портландцементу з органо-мінеральною добавкою складе 10,5 млн. грн/рік. Портландцемент дослідно-промислової партії впроваджений на ПКП «Бетонікс» ТОВ (м. Харків) і ТОВ НВП «Домінанта» для виробництва бетонів різного призначення. Результати дисертаційної роботи впроваджені у навчальний процес кафедри технології будівельного виробництва та будівельних матеріалів Харківського національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова при підготовці студентів за напрямком 6.060101 – «Будівництво».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в наукових фахових виданнях України:

1. Вяткін К.І. Особливості геоінформаційного моделювання, земельного адміністрування та оцінки міського середовища / [К.А. Мамонов, А.Є. Ачкасов, О.В. Димченко, Є.І. Кучеренко, К.О. Метешкін, Г.П. Підгрушний, О.С. Славінська, В.І. Торкатюк, В.Д. Шипулін, Л.М. Шутенко, І.С. Глушенкова, В.О. Максименко, В.О. Пеньков, О.Є. Поморцева, Д.О. Пруненко, І.С. Творошенко, К.В. Доля, Т.В. Анопрієнко, О.В. Пиркова, Ю.Б. Радзінська, Д.В. Шаульський, К.І. Вяткін, С.О. Глушенков, Є.В. Грицьков, О.О. Конопліна, О.І. Угоднікова] // Монографія. – Харків: ФОП Панов А.М., 2015. – 250 с.

Здобувачем розглянуто можливість зменшення екологічного навантаження у нафтопереробній промисловості за рахунок утилізації ємностей шламонакопичення.

2. Вяткін К.І. Ефективність застосування в'язучих поліфункціонального призначення та бетонів на їх основі для розвитку транспортної інфраструктури України / Т.Д. Рищенко, К.І. Вяткін // Наук.-техн. зб. «Комунальне господарство міст». Серія: Технічні науки та архітектура. – 2012. – Вип. 103. – С. 98-104.

Здобувачем встановлено можливість використання органічних відходів для отримання в'язучих та композиційних матеріалів.

3. Вяткин К.И. Использование вторичного сырья и отходов производства при изготовлении вяжущих материалов / Т.Д. Рыщенко, К.И. Вяткин // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – Вип. 48 (945). – С. 157-162.

Здобувачем розглянуто можливості використання відходів промисловості для отримання цементу.

4. Вяткин К.И. Применение отходов нефтеперерабатывающей промышленности в производстве строительных материалов / Т.Д. Рыщенко, К.И. Вяткин // Наук.-техн. зб. «Комунальне господарство міст». Серія: Технічні науки та архітектура. – 2013. – Вип. 109. – С. 33-37.

Здобувачем проаналізовано можливість використання відходів нафтопереробної промисловості у виробництві портландцементу.

5. Вяткин К.И. Химические реакции и технологический процесс обжига портландцементного клинкера / Г.Н. Шабанова, К.И. Вяткин // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2015. – № 56. – С. 40-45.

Здобувачем наведено термодинамічне обґрунтування використання відходів газової переробки у виробництві портландцементу.

6. Вяткин К.И. Ресурс- та енергозберігаючі технології виробництва портландцементів / К.И. Вяткин // Науковий вісник будівництва. – 2015. – № 4 (82). – С. 118-122.

Здобувачем було порівняно властивості портландцементів, отриманих за традиційною та енергозберігаючою технологією.

Публікації у міжнародних періодичних виданнях та у збірниках, що входять до міжнародних науково-метричних баз:

7. Вяткин К.И. Разработка технологии портландцемента с применением отхода шлампеработки газового конденсата / Т.Д. Рыщенко, К.И. Вяткин // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 6/6 (78). – С. 16-21.

Здобувачем розроблено основи технології портландцементу з органомінеральною добавкою.

8. Вяткин К.И. Обоснование возможности использования газошламов с целью повышения энергоэффективности портландцемента / Т.Д. Рыщенко, К.И. Вяткин // Зб. наук. праць УкрДУЗТ. – 2015. – Вип. 157. – С. 39-43.

Здобувачем обґрунтовано можливість зниження температури випалу портландцементного клинкера у присутності газошламу.

Публікації апробаційного характеру:

9. Vyatkin K.I. Analysis of the issue of oil industry waste and possible ways of its solution / K.I. Vyatkin, T.D. Ryshchenko // 2nd International Scientific Conference «European Applied Science: modern approaches in scientific research», February 18-19, 2013: Papers. – Stuttgart, 2013. – V. 3. – P. 86-88.

Здобувачем досліджено відходи нафто- та газопереробки.

10. Вяткин К.И. Деякі аспекти оцінки землі в Україні / К.И. Вяткин // Європейські стандарти економічного розвитку, оцінки, землеустрою та кадастру: шляхи їх реалізації в Україні: міжнар. наук.-практ. конф, 26-27 бер. 2015 р.: тези доп. – Харків, 2015. – С. 108.

Здобувачем надано оцінку земель, відведених під шламонакопичувачі газо- та нафтопереробних підприємств.

11. Вяткін К.І. Екологічні проблеми утилізації продуктів нафтопереробки / К.І. Вяткін // Ресурс і безпека експлуатації конструкцій, будівель та споруд: VII міжнар. наук. конф., 20-21 жовт. 2015 р.: тези доп. – Харків, 2015. – С. 25-27.

Здобувачем розглянуто способи утилізації нафто- і газошламів.

12. Вяткин К.И. Использование отходов газовой промышленности в производстве портландцемента / [Г.Н. Шабанова, В.П. Сопов, М.А. Власова, К.И. Вяткин] // Эффективные технические решения в строительстве с использованием бетонов нового поколения: Междунар. научн.-практ. конф., 28-29 окт. 2015 г.: матер. конф. – Харьков, 2015. – С. 137-142.

Здобувачем досліджено кінетичні особливості застосування газошламів у виробництві портландцементу.

АНОТАЦІЯ

Вяткін К.І. Енергозберігаюча технологія портландцементу з використанням відходу переробки газового конденсату. На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та виробн. – Український державний університет залізничного транспорту МОН України, Харків, 2016.

Дисертація присвячена дослідженню можливості використання відходів переробки газового конденсату у виробництві портландцементів для зниження температури синтезу клінкеру на 150 °С.

Новизна роботи обумовлена термодинамічним обґрунтуванням можливості синтезу основних клінкерних мінералів за нижчих температур в умовах використання шламу переробки газового конденсату як мінеральної добавки. У результаті проведених досліджень встановлено, що в умовах випалу портландцементного клінкеру між мінеральною та органічною складовою відходів починаються реакції взаємодії, а продукти реакції чинять інтенсифікуючу дію на реакції розкладу карбонату кальцію, в результаті чого створюються умови для протікання реакцій утворення дво- та трикальцієвого силікатів за більш низьких температур, ніж при звичайній технології випалу клінкеру.

Досліджено процеси мінералоутворення клінкеру портландцементу з органо-мінеральною добавкою та визначено константу швидкості сумарного процесу фазоутворення. Визначено продукти гідратації портландцементів з органо-мінеральною добавкою, якими є гідросилікати, гідрокарбоалюмінати кальцію, портландит, еtringит та вторинний карбонат кальцію у колоїдному, кристалічному та криптокристалічному стані, що забезпечує міцність затвердіння силікатного каменю. За результатами фізико-механічних досліджень встановлено, що отримані цементні є швидкоутужавіючими (терміни тужавіння: початок від 54 до 60 хв., кінець від 90 до 150 хв) гідравлічними в'язучими матеріалами з нормальною густиною 0,27 та маркою 400.

Ключові слова: портландцемент з органо-мінеральною добавкою, шлам переробки газового конденсату, енергетичні перетворення, енергозберігаюча

технологія, структуроутворення, твердіння, міцність.

АННОТАЦІЯ

Вяткин К.И. Энергосберегающая технология портландцемента с использованием отхода переработки газового конденсата. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Украинский государственный университет железнодорожного транспорта МОН Украины, Харьков, 2016.

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования отходов переработки газового конденсата в производстве портландцемента для снижения температуры синтеза клинкера на 150 °С.

Термодинамически обоснована возможность синтеза основных клинкерных минералов Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , Ca_3AlO_6 , $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ при более низких температурах в условиях использования шлама переработки газового конденсата в качестве минеральной добавки и установлено, что в присутствии углерода реакции образования основных клинкерных минералов становятся термодинамически возможными при температурах 800 К, что позволяет значительно уменьшить длину зон вращающейся печи производства портландцементного клинкера, при этом производительность и качество продукции остаются на достаточно высоком уровне.

Установлено, что при нагревании отходов газопереработки между минеральной и органической составляющими отходов начинаются реакции взаимодействия, а продукты реакции оказывают интенсифицирующее действие на реакции разложения карбоната кальция, что создает условия для протекания реакций образования двух- и трехкальциевого силикатов при более низких температурах, чем при обычной технологии обжига клинкера.

Экспериментально определено, что оптимальным количеством является введение в сырьевую смесь 5 масс. % добавки, что интенсифицирует процесс преобразования исходных сырьевых материалов и установлено, что преимущественной фазой является Ca_3SiO_5 .

Исследованы процессы фазообразования в сырьевых смесях портландцемента с органо-минеральной добавкой. Данные, полученные для энергии активации скорости реакции фазообразования удовлетворительно согласуются с данными, полученными для энергии активации реакции разложения карбоната кальция. Поскольку энергия активации реакции фазообразования (18,21 кДж/моль) на порядок ниже энергии активации реакции разложения CaCO_3 (209,382 кДж/моль), то образование основных клинкерных минералов будет начинаться в момент разложения карбоната кальция без дополнительных энергетических затрат, компенсируемых энергией сгорания органической составляющей газошлама. Фазовый состав клинкера цемента с органо-минеральной добавкой характеризуется наличием основных клинкерных минералов Ca_3SiO_5 , β - Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, что свидетельствует об окончании процессов

минералообразования при 1300 °С, что на 150 °С ниже температуры обжига портландцементного клинкера без добавки.

Физико-механические испытания полученных цементов осуществлялись в соответствии с ДСТУ EN 196–(1, 3):2007. Из результатов проведенных исследований установлено, что разработанные цементы относятся к гидравлическим вяжущим материалам. Быстрые сроки схватывания (начало – 4-6 мин., конец – 7-10 мин.) обусловили необходимость добавления при помоле 3 масс. % гипсового камня. Полученные портландцементы имеют водоцементное отношение 0,27-0,34, сроки схватывания – начало от 54 до 60 мин., конец от 90 до 150 мин. По результатам определения предела прочности при сжатии стандартных образцов полученные портландцементы имеют марку «400».

Установлено, что основными продуктами гидратации полученного портландцемента с органо-минеральной добавкой являются гидросиликаты, гидрокарбоалюминаты кальция, портландит, этtringит и вторичный карбонат кальция в коллоидном, кристаллическом и криптокристаллическом состоянии. Именно такое сочетание гидратных новообразований обеспечивает прочность затвердевшего цементного камня.

Разработаны Технические условия «Портландцемент с органо-минеральной добавкой» и технологический регламент на производство опытно-промышленных партий портландцемента с органо-минеральной добавкой. Проведен технико-экономический расчет применительно к параметрам работы вращающейся печи по обжигу цементного клинкера, полученного мокрым способом. Установлено, что при заданном режиме работы печи годовая экономия природного газа равна 1290 тыс. м³/год. Общая экономия затрат на природный газ за год составит 10,7 млн. грн./год. Общий экономический эффект при внедрении разработанной технологии производства портландцемента с органо-минеральной добавкой составит 10,5 млн. грн./год.

Ключевые слова: портландцемент с органо-минеральной добавкой, шлам переработки газового конденсата, энергетические превращения, энергосберегающая технология, структурообразование, твердение, прочность.

SUMMARY

Vyatkin K. Energy-saving technology of Portland cement using gas-condensate processing waste. - The Manuscript.

Ph.D. thesis in Engineering Science for 05.23.05 specialty – construction materials and products. - Ukrainian State University of Railway Transport Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2016.

The thesis deals with the research of possibility of using gas-condensate processing wastes in Portland cement production to reduce clinker synthesis temperature by 150 °С.

The paper novelty is caused by thermodynamic grounding of possibility for synthesis of basic clinker minerals at lower temperatures using gas-condensate processing

slurry as a mineral additive. As a result of the performed studies, it is found that under the conditions of Portland cement clinker burning-out, reactions of interaction are starting between mineral and organic component of wastes, and the reaction products have an intensifying effect on reactions of calcium carbonate decomposition, resulting in the conditions for flowing of reactions of two- and tricalcium silicates formation at lower temperatures than in case of the usual clinker burning-out technology.

The processes of mineral formation of Portland-cement clinker with organic and mineral additive are studied, and the constant of the total phase-formation process rate is determined. Hydration products of Portland cements with organic-mineral additive are determined, which are hydrosilicates, hydrocarboaluminates of calcium, Portlandite, ettringite and secondary calcium carbonate in colloidal, crystalline and cryptocrystalline state, which provides silica-stone solidification strength. As a result of the physical and mechanical studies, it is found that the obtained cements are quick-hardening (hardening terms: beginning from 54 to 60 min., end from 90 to 150 minutes) hydraulic binding materials with normal density of 0.27 and grade of 400.

Keywords: Portland cement with organic-mineral additive, gas-condensate processing slurry, energy transformations, energy-saving technology, structure formation, hardening, strength.

Підп. до друку 15.04.2016
Друк на різнографі
Зам. № 9886

Формат 60x84 1/16
Ум. друк. арк. 0,9
Тираж 100 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет міського господарства
імені О. М. Бекетова, вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 4705 від 28.03.2014