

збільшуються їхні холодопродуктивність та коефіцієнт (ступінь) забезпеченості потрібного (оптимального) мікроклімату. Усе це вказує на підвищення надійності роботи СКП та зростання економічного ефекту підприємств, на яких впроваджують такі інноваційні проекти.

Перспективи подальших досліджень. Подальші дослідження нами проводяться у напрямку вдосконалення конструктивних рішень СКП на засадах неметалевих пластинчастих теплообмінників з розвинутою поверхнею контакту потоків повітря, що взаємодіють, зволожуючої води (рідини) у різних умовах їх експлуатації.

1. Богословський Б.А. *Теплової режим здания*. – М.: Стройиздат, 1979. – 248 с. 2. Богуславский Л.Д. *Снижение расхода энергии при работе систем отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха*. – М.: Стройиздат, 1985. 3. Гавриляк А.С., Макаревич Т.Т., Петрушка Т.О. *Пошуки оргтехзаходів енергозбереження в птахівничих будівлях з метою зниження собівартості їх продукції: Тези доповідей VI Міжнародної наук.-практ. конф. (Львів, 9–11 листопада 2006 р.) “Маркетинг та логістика в системах менеджменту”*. – Львів, 2006. – С.51–52. 4. Латик В.С., Макаревич Т.Т. *Аналіз тепло- і масообміну у пластинчастих гігроскопічних теплообмінниках // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» «Теорія і практика будівництва»*. – 2007. – № 600. – С. 213–216. 5. Макаревич Т.Т. *Эффективность обеспечения требуемого микроклимата в мобильных зданиях для брошеров: Межвузовский тематический сборник трудов «Повышение экономической эффективности строительства на стадии проектирования*. – Л.: ЛИСИ, 1984. – С. 96–99. 6. Макаревич Т.Т. *Экономия энергии в мобильных системах кондиционирования воздуха // Сб. научн. тр. “Вентиляция и кондиционирование воздуха”*. – Рига: Изд. РПИ, 1984. – С. 97–102. 7. Макаревич Т.Т., Гавриляк А.С. *Ефективність реконструкції системи мікроклімату пташників під час їх експлуатації // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Теорія і практика будівництва»* – 2004. – № 520. – С. 204–209. 8. Ярослав В.Ю., Лабай В.Й., Макаревич Т.Т. *Энергоемкость систем обеспечения микроклимата птицеводческих помещений // Сб. научн. тр. “Вентиляция и кондиционирование воздуха”*. – Рига: Риж. техн. ун-т, 1990. – С. 114–119.

УДК 666.942

Т.Є. Марків, Х.С. Соболев, М.В. Штурмай
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра автомобільних шляхів

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВІДНОВЛЕННЯ ХРОМАТІВ У ПОРТЛАНДЦЕМЕНТІ З ВИКОРИСТАННЯМ СУЛЬФАТУ ЗАЛІЗА

© Марків Т.Є., Соболев Х.С., Штурмай М.В., 2008

Показано можливість застосування в портландцементному клінкері як дехроматора $FeSO_4$ для зменшення вмісту Cr^{6+} та досліджено його вплив на міцність цементу.

Possibility of using $FeSO_4$ in clinker for reduction of Cr^{6+} content was shown and its influence on strength of cement was investigated.

Вступ. Проблема наявності шестивалентного хрому в цементі актуальна для усіх заводів, що використовують хромомagneзитові вогнетриви та сировинні матеріали, які містять сполуки хрому. Згідно з рішенням Європарламенту 2003/53/AG від 17 січня 2005 року, встановлені обмеження щодо вмісту визначених шкідливих речовин, зокрема: «Цементи і цементовмісні суміші не можуть

бути застосовані, якщо вміст у них вільного хрому Cr(VI) після гідратації становить більше ніж 2 ppm (0,0002 %) від сухої маси цементу». Саме такий вміст Cr(VI) вважається безпечним для здоров'я людини та відповідає вимогам охорони довкілля.

Постановка проблеми. Вміст шестивалентного хрому, який потрапляє в цементний клінкер з сировинних матеріалів і хромвмісних вогнетривів, може досягати 30 мільйонних частинок. У водорозчинній формі хром має здатність проникати в шкіру людини і залежно від інтенсивності та тривалості контакту викликати алергічну реакцію, яка називається хроматодерматит. Під час випалу портландцементного клінкеру хром переходить в небезпечну для людини форму за температури 1022 °С, тобто у високотемпературній зоні обертової печі. При цьому кількість хрому, що перейшов у шестивалентну форму, у промислових умовах становить 10–15 мас.% від загального вмісту хрому у цементному клінкері. Зниження вмісту в цементі шестивалентного хрому до нормального рівня є основною проблемою для цементних заводів України, зокрема тих, що експортують свою продукцію в країни ЄС.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідженнями якісного аналізу встановлено, що хром міститься в сировині і клінкері тільки деяких заводів, причому джерелом цього елемента є, переважно алюмосилікатний компонент сировинної суміші – глина, глинисті сланці, мергелі і корегуючі добавки (боксити, піритні недогарки, колошниковий пил). Крім того, природні вклучення Cr в сировині забезпечують в межах 30 мас.% загального вмісту хрому в цементі. Додатковим джерелом хрому (0,7 ppm) в портландцементі може бути надходження його внаслідок стирання мелючих куль, які часто виготовляють з Cr-Ni сталі. Проте, враховуючи величину Cr_{зар} в шламів (5 ppm), можна стверджувати, що мелючі тіла не вносять в нього значної кількості хрому. Появу хрому викликає також застосування як футерувального матеріалу в печах хромомagneзитової цегли. Варто відзначити, що матеріал футеровки переходить в клінкер нерівномірно в часі. Можливі довші проміжки в часі, коли обмазка в печі за стійкого режиму роботи перешкоджає переходу хрому в клінкер. Під час порушення режиму можливе імпульсне збільшення кількості оксидів хрому за рахунок обвалів футеровки і обмазки на різних ділянках зони спікання. Таке збільшення хромових сполук можливе за нестійкого режиму випалу клінкеру внаслідок порушення теплового режиму печі або зміни хімічного складу сировинної шихти. У такому випадку кількість хрому, що переходить в клінкер, різко зростає, перевищуючи середнє значення (Cr_ф = 20,5-34,2 ppm). Тому можна стверджувати, що вогнетривка футеровка є основним джерелом сполук хрому в цементі. У той самий час тривалі спостереження вчених показують, що кількість шестивалентного хрому в клінкері набагато нижчий, ніж вміст загального хрому, що зумовлено режимом випалу клінкеру. Стелюче розташування факела в печі і невеликий вміст надлишкового кисню сприяють зниженню кількості шестивалентного хрому в портландцементному клінкері [1].

Як показали дослідження, вміст шестивалентного хрому в клінкері залежить від величини його зерен, яка, своєю чергою, визначається теплотехнічними і технологічними параметрами роботи обертової печі. При цьому кількість хрому у дрібному клінкері у 1,5 раза перевищує його вміст у зернах клінкеру великих розмірів. Це пояснюється тим, що дрібний клінкер має більшу питому поверхню, що сприяє інтенсифікації хімічних реакцій окислення хрому у слабководновному середовищі із тривалентної форми до шестивалентної [2].

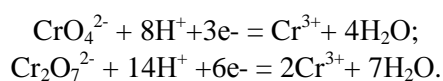
Мета роботи – встановлення можливості застосування під час одержання портландцементу як дехроматора FeSO₄ для зменшення вмісту Cr⁶⁺ та дослідження його впливу на міцність портландцементу.

Методи дослідження і матеріали. У дослідженнях використовувався клінкер ВАТ “Івано-Франківськцемент”, мінералогічний склад якого, мас. %: C₃S - 60,20; C₂S - 16,88; C₃A - 5,60; C₄AF - 14,62. Доменний гранульований шлак Маріупольського металургійного комбінату із вмістом 48,2 мас.% CaO, 38,9 мас.% SiO₂ та 6,4 мас.% Al₂O₃, який належить до активних мінеральних додатків гідравлічного типу.

Визначення вмісту водорозчинного шестивалентного хрому в портландцементі проводили згідно з EN 196-10:2004. Помол клінкеру з гіпсом здійснювали за схемою подрібнення матеріалу в одну стадію до питомої поверхні (300 ± 20) м²/кг. Тонину помолу портландцементу визначали згідно з ГОСТ 310.2. Після підтвердження заданого параметра тонину помолу портландцемент випробовували за ГОСТ 310.4 для встановлення його фізико-механічних характеристик.

Результати досліджень. З метою вирішення цієї проблеми досліджено ступінь впливу кожного із хромвмісних матеріалів (сировина, вогнетривка футеровка, мелючі тіла) на загальний вміст шестивалентного хрому в цементі. Для визначення основних джерел забруднення цементу шестивалентним хромом на ВАТ „Івано-Франківськцемент” відібрані проби по усій технологічній лінії виробництва: карбонатного і глинистого сировинних компонентів, корегуючих додатків, сировинної суміші, клінкеру, цементу, гіпсу і шлаку.

Потрібно відзначити, що для хроматів характерна висока окислювальна здатність, оскільки хром має здатність до переходу у тривалентний стан в присутності речовин, схильних до окислення:



Ефект окиснення дуже сильний в кислих розчинах, але із збільшенням основності він надзвичайно різко знижується. Внаслідок цього виникає проблема підбору добавок, які можна використовувати для відновлення шестивалентного хрому у цементній матриці. У лужних розчинах окисна дія хроматів дуже слабка, а відновна здатність хрому досить висока.

При додаванні гептагідрату сульфату заліза $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ шестивалентний хром, розчинний у воді, може переходити у малорозчинний тривалентний, який уже нездатний проникати в шкіру людини.

Тривалентний хром дуже стійкий до окиснення і відновлення у кислих розчинах, але із збільшенням основності середовища його стійкість знижується. Варто відзначити, що цементна матриця характеризується високою лужністю середовища (рН=12-13). Тому відновник хромату повинен негайно переводити розчинні у воді іони хрому (VI) в безпечні іони хрому (III).

На етапі підготовки сировини хром потрапляє в сировинну суміш разом з її компонентами – вапняком, мергелем та піритними недогарками. Як бачимо з табл. 1, мергель, відібраний з п'яти уступів, вапняк та гіпс не містять хрому. Основним носієм хрому в сировинних компонентах є залізовмісні добавки, а саме – піритні огарки (1,2–2 ppm) та доменний гранульований шлак (0–1 ppm).

Вміст хрому в продуктах стирання мелючих тіл, які містять хром в кількості 0,35 %, згідно з технологічним регламентом становить максимум 0,2 кг на 1000 кг сировинної суміші, що дорівнює 0,7 ppm.

Таблиця 1

Вміст хрому в компонентах сировинної суміші

Сировинний компонент	Вміст хрому (заг.)	
	%	ppm
Мергель I уступу	0,0	0,0
Мергель II уступу	0,0	0,0
Мергель III уступу	0,0	0,0
Мергель IV уступу	0,0	0,0
Мергель V уступу	0,0	0,0
Вапняк	0,0	0,0
Гіпс	0,0	0,0
Залізовмісний компонент	0,00012–0,0002	1,2–2
Доменний гранульований шлак	0,0–0,0001	0–1

У роботі використано як дехроматор сульфат заліза. Для вивчення впливу FeSO_4 на міцність цементу, що містить домішки шестивалентного хрому, розроблено модельну систему. До складу в'язучого, яке готували в лабораторному млині, вводили 1,3 мас.% хроммагnezитової цегли, вміст хрому в якій, за даними досліджень, становить до 95 ррм. Дослідження показали, що вміст Cr^{6+} в досліджуваному цементі становить 18,5 ррм (0,00185 %).

Як бачимо з табл. 2, введення як дехроматора гептасульфату заліза негативно впливає на міцнісні властивості портландцементів. Так, якщо через дві доби тверднення міцність на стиск портландцементу без дехроматора становить 30,4 МПа, то з додаванням дехроматора 1, 4 та 5 мас.% – відповідно 29,2; 26,0 та 25,4 МПа. Міцність за стиску у віці 28 діб становить: для цементу без добавок дехроматора – 51,8, а з добавкою 1, 4 та 5 мас.% гептасульфату заліза – відповідно 49,1, 43,6 та 41,8 МПа.

Таблиця 2

**Вплив дехроматора на міцність модельної системи
(портландцемент+1,3 мас.% хроммагnezитової цегли)**

Вміст Cr^{6+} , ррм	Кількість активатора, мас.%	Міцність, МПа, у віці, діб					
		стиск			згин		
		2	7	28	2	7	28
18,5	-	30,4	42,8	51,8	5,8	7,2	8,0
0	1	29,2	38,6	49,1	5,8	7,1	7,9
0	4	26,0	32,6	43,6	5,5	6,2	7,6
0	5	25,4	31,2	42,8	5,5	6,0	7,6

Необхідно відзначити, що внаслідок високої лужності середовища тверднучого цементу залізо вступає в паралельні реакції, такі як гідроліз та окислення, тому під час дозування дехроматора необхідно додавати його з надлишком.

Оскільки під час введення дехроматора в кількості 1, 4 та 5 мас.% відбувається повне переведення Cr^{6+} в Cr^{3+} та значний спад міцності портландцементу, тому являє інтерес дослідження впливу меншої кількості введеного дехроматора на вміст шестивалентного хрому в цементі та його міцність.

Проведені дослідження показують (табл. 3), що введення 0,5 мас.% активатора $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ дає змогу перевести повністю Cr^{6+} в Cr^{3+} . Спад міцності на стиск через 2, 7 та 28 діб становить відповідно 4,6; 5,1 і 1,5 %, а на згин – 3,6; 1,5 і 2,5 %. Під час введення 0,15 мас.% активатора вміст Cr^{6+} знижується від 18,5 до 0,1 ррм, що допускається стандартом, та відбувається незначний спад міцності на стиск через 2; 7 та 28 діб відповідно на 3,4; 3,7 та 0,8 % і на згин на 1–2 %.

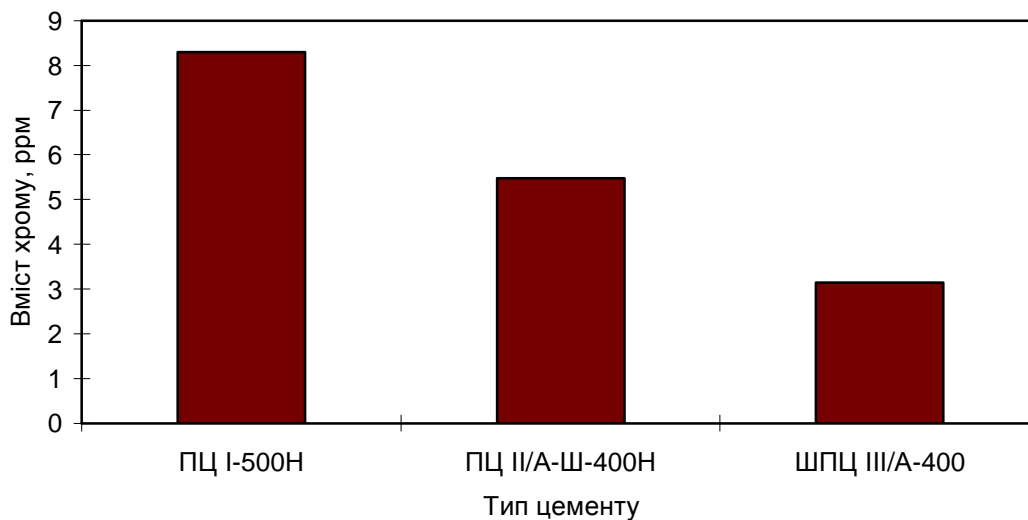
Таблиця 3

**Вплив кількості дехроматора ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) на вміст Cr^{6+} та міцність модельної системи
(портландцемент+1,3 мас.% хроммагnezитової цегли)**

Вміст Cr^{6+} , ррм	Кількість активатора, мас.%	Границя міцності, МПа у віці, діб за нормального тверднення					
		стиск			згин		
		2	7	28	2	7	28
18,5	-	34,4	42,8	51,2	5,5	6,4	7,8
0	0,5	32,8	40,6	50,4	5,3	6,3	7,6
0,1	0,15	33,2	41,2	50,8	5,4	6,3	7,7

Дослідження промислових партій цементів різних типів показали, що із збільшенням вмісту активних мінеральних добавок кількість шестивалентного хрому знижується (рисунок). Так, у портландцементі ПЦ II/A-III-400Н вміст шестивалентного хрому становить 5,48 ррм, тоді як в ПЦ I-500Н – 8,3 ррм. У шлакопортландцементі кількість Cr^{6+} зменшується у 2,6 раза порівняно з

портландцементом типу ПЦ I-500Н. Пояснювати зменшення вмісту шестивалентного хрому тільки розведенням клінкеру доменним гранульованим шлаком не можна, оскільки вміст шлаку становить 20-40 мас.%. Основною причиною зниження є те, що доменний гранульований шлак містить як металічне залізо, так і Fe^{2+} , що є по відношенню до шестивалентного хрому відновником. За сумісного помолу шлаку з клінкером в умовах спільного контакту частинок відбувається відновлення шестивалентного хрому. Внаслідок цього вміст шестивалентного хрому у шлакопортландцементі зменшується до 3,14 ppm. варто відзначити, що кількість дехроматора, необхідна для переведення Cr^{6+} в Cr^{3+} , може змінюватися залежно від типу портландцементу. Експериментальними дослідженнями встановлено, що для зменшення вмісту Cr^{6+} до нормативного значення необхідно вводити дехроматор залежно від типу цементу в таких кількостях: ПЦ I-500Н – 0,25 мас.%, ПЦ II/A-Ш-400Н – 0,21 мас.%, ШПЦ III/A-400 – 0,165 мас.%.



Вміст шестивалентного хрому в цементах різних типів

Висновок. Використання як дехроматора сульфату заліза $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ дає змогу переводити Cr^{6+} у безпечну для здоров'я людини форму Cr^{3+} і забезпечити вирішення проблеми відповідності портландцементів щодо вмісту Cr^{6+} європейським стандартам. При цьому такий дехроматор істотно не впливає на якість портландцементу, зокрема його міцнісні характеристики. Дослідження портландцементів показали, що кількість дехроматора, необхідна для переведення Cr^{6+} в Cr^{3+} , може змінюватися залежно від типу портландцементу та виду і вмісту в його складі активних мінеральних добавок.

1. Борисов И.Н., Индина Е.В. Хром в цементной технологии // Цемент и его применение. – 2007. – №1. – С. 62–63. 2. Брандт Б., Бондер В. Восстановление хроматов в гидравлических вяжущих и система СЕМ- PROTECTOR® // Цемент и его применение. – 2006. – №6. – С. 50–51.