



Дорогань Н. О.



Черняк Л. П.

Дорогань Н. О., к.т.н., старший викладач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» проспект Перемоги 37, корпус 21, м.Київ, 03056, Україна
✉ nataliyadorogan@ukr.net ☎ +38 (098) 714 30 39
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4304-1297>

Черняк Л. П., доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» пр. Перемоги, 37, корп.. 21, м. Київ, Україна, 03056
✉ lpchernyak@ukr.net ☎ +38 (067) 298 57 75
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8479-0545>

Nataliia Dorogan, PhD, Senior Lecturer Department of Chemical Technology of Composite Materials National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Peremohy ave., 37, Kyiv, Ukraine, 03056
✉ nataliyadorogan@ukr.net ☎ +38 (098) 714 30 39
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4304-1297>

Lev Chernyak, Doctor of Technical Sciences, Professor Department of Chemical Technology of Composite Materials National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Peremohy ave., 37, Kyiv, Ukraine, 03056
✉ lpchernyak@ukr.net ☎ +38 (067) 298 57 75
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8479-0545>

КОМПЛЕКСНЕ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ

COMPLEX APPLICATION OF MAN-MADE RAW MATERIALS FOR THE MANUFACTURE OF CEMENT CLINKER

Анотація. Досліджено можливість комплексного застосування багатотоннажних відходів агропромисловості та теплоенергетики для виготовлення цементного клінкеру. Із застосуванням комп'ютерної програми «Клінкер» визначено нові склади вихідних сировинних сумішей на основі системи крейда — рисова лузга — зола виносу ТЕС із загальним вмістом 39–52 мас.% вказаних відходів. Експериментально підтверджена можливість отримання нормальноутворюючого цементу середньої міцності з суміші, що містить 45,2 мас.% техногенної сировини при випалі з максимальною температурою 1400 °С. Показано зв'язок властивостей отриманого цементу з особливостями фазового складу з переважним розвитком силікатів кальцію C_3S , C_2S за рахунок підвищеної реакційної здатності аморфного кремнезему рисової лузги.

Ключові слова: цемент, клінкер лузга рисова, зола виносу, суміш сировинна, склад, випал, фази кристалічні, властивості.

Abstract. At the article, the results of the investigation on the complex stowing of rich tonnage inputs in agro-industry and heat energy for the preparation of cement clinker are given. The object of the study was raw material mixtures for production of cement clinker based on the system of chalk — rice husk — fly ash. Calculations and analysis of the composition of raw mixtures were carried out using the created computer program "Clinker", which made it possible to quickly determine the rational ratio of components according to the given characteristics of the clinker. According to the results of computer calculations, the possible content of rice husk in chalk-based binary mixtures in the range of saturation coefficient $KH = 0.80–0.95$ is 55.7–60.1 wt. %, and fly ash — 23.9–26.6 wt. %, however, the numbers of silica and alumina modules do not meet the recommended $n = 1.9–3.0$ and $p = 0.90–2.0$ for cement clinker. When using 3-component mixtures, the possible total content of rice husk and ash in the range of $KH = 1.9–3.5$ is from 39 to 52 wt. %. At the same time, the quantitative ratio of husk ash varies from 2.1 to 7.3. The possibility of obtaining normal-hardening cement of medium strength from a mixture containing 45.2 wt.% of man-made raw materials at a maximum firing temperature of 1400 °C has been experimentally confirmed. According to the X-ray phase analysis on the Philips X&P;ert PRO — MRD diffractometer, the relationship between the cement properties and the formation of the $C_3S-C_2S-C_2AS-CA$ crystal phase system during clinker firing was established. At the same time, the predominant development of calcium silicate phases is associated with the increased reactivity of amorphous silica, a product of heat treatment of rice husk. It was concluded that the integrated use of rice husk and fly ash as man-made raw materials in the mass-intensive production of cement clinker is a promising direction for the utilization of large-tonnage industrial waste.

Key words: mineral binder, rice husk, fly ash, raw mix, composition, firing, crystalline phases, properties.

Вступ

Комплексне використання сировини природного та техногенного походження відповідає задачам ресурсозбереження та хімічної технології будівельних матеріалів [1–4]. Практичне вирішення таких задач потребує відповідного розвитку науково-технічних основ хімічної технології визначення закономірностей щодо впливу концентрації сировини різного генезису та складу на структуроутворення та властивості продукції. В напрямку вирішення таких задач щодо виробництва мінеральних в'язучих матеріалів виконана подана робота.

У виробництві цементу і бетону використовуються відходи інших галузей промисловості, у найбільшій кількості доменний шлак як замітник частини клінкеру при помелі клінкеру [5–8]. До складу сировинних сумішей — для виготовлення клінкеру вводять незначну кількість (1,5–5,0 мас.%)

залізовмісних відходів промисловості як флюсоучі добавки. В цьому зв'язку, зважаючи на велику масоємність сумішей для виготовлення цементного клінкеру видається доцільним збільшення в їх складі кількості відходів промисловості як техногенної сировини.

При цьому серед багатотоннажних відходів привертають увагу рисова лузга [9,10] та зола виносу ТЕС [11,12]. Вказується, що при виготовленні 1 кг білого рису утворюється 0.28 кг рисової лузги як побічний продукт виробництва в процесі помелу. Як наслідок, при річному виробництві рису в світі 750 млн т утворюється понад 150 млн. т відходів. При цьому рисова лузга може стати джерелом аморфного діоксиду кремнію як активатору фізико-хімічних процесів структуроутворення силікатних систем [13,14].

Відходи енергетичного комплексу, яких в Україні щорічно утворюється до 10 млн. т, а у відвалах ще знаходиться понад

50 млн. т, слід розглядати не тільки як фактор забруднення навколишнього середовища, але й як джерело додаткових ресурсів для виробництва будівельних матеріалів, в тому числі в'язучих речовин [15,16].

Зола виносу отримують на теплоелектростанціях, які використовують подрібнене кам'яне вугілля. Так на більшості ТЕС збирають до 2000 т за добу. Згідно ДСТУ Б В.2.7-205:2009 [17] зола виносу сухого відбирання, яка утворюється на теплових електростанціях в результаті спалювання вугілля у пилоподібному стані використовується як компонент для виготовлення важких, легких та ніздрюватих бетонів і будівельних розчинів, а також як тонкомелена добавка для жаростійких бетонів [18].

Золи ТЕС є неорганічними штучними матеріалами, що мають гідравлічні властивості, і тому відносяться до числа активних мінеральних добавок, що застосовуються у виробництві цементів, головним чином композиційних [19].

Зола виносу ТЕС є перспективною сировинною базою цементної промисловості. Проте фактичні обсяги утилізації цих відходів не відповідають кількісному рівню утворення та накопичення. Зважаючи на це, що доцільним є використання золи виносу не тільки як активної мінеральної добавки при помелі клінкеру, а як компонент масоємної сировинної суміші для виготовлення портландцементного клінкеру.

Викладений аналіз вказує на перспективність комплексного застосування різновидів відходів як техногенної сировини в ресурсоємному виробництві мінеральних в'язучих матеріалів, що стало метою наших досліджень та є актуальною задачею вирішення питань хімічної технології силікатів і охорони довкілля.

Постановка задачі

Результати аналізу відомих даних призводять до висновку, що суттєве збільшення обсягів утилізації відходів промисловості як техногенної сировини в технології цементу потребує науково-технічних рішень по розробці нових складів вихідних сировинних сумішей.

Експериментальна частина

Об'єктом дослідження стали сировинні суміші для виготовлення цементного клінкеру на основі системи крейда — рисова лузга — зола виносу ТЕС.

Сировинні суміші готували шляхом дозування компонентів за масою, змішування та гомогенізації в кульовому млині, випалу та подрібнення кінцевого продукту відповідно до сучасної технології цементу.

Зразки сировинних сумішей випалювали в печі протягом 15 годин при максимальній температурі 1400 °С, витримуючи при максимумі 1,5 години. Всі зразки сумішей, які порівнювали, випалювали одночасно, щоб виключити можливість різниці в ступені термічної обробки.

Методи фізико-хімічного аналізу силікатної сировини та випробування властивостей в'язучого, які використовувались у цій роботі, включали:

- аналіз хімічного складу із застосуванням стандартизованих процедур;
- рентгенівський дифракційний аналіз (порошкоподібні препарати) за допомогою дифрактометрів ДРОН-4-0 та Philips X'Pert PRO — MRD, підключених через інтерфейс до комп'ютера;
- визначення показників властивостей цементу відповідно до діючих стандартів.

Для визначення раціональних складів вихідної суміші було застосовано різновиди сировини:

- крейда Здолбунівського родовища Рівненської області;

- лузга — відходи переробки рису ТОВ «Рис України» Херсонської області;
- зола виносу — відходи теплоенергетики Бурштинської ТЕС Івано-Франківської області.

Проби вихідної сировини суттєво відрізняються за генезисом і складом.

За хімічним складом проба крейди характеризується переважним вмістом CaO (55,0 мас. %), проба рисової лузги — більшим вмістом SiO₂ (15,6 мас. %) при великому кількісному співвідношенні SiO₂ : Al₂O₃ = 65,2 та малою кількістю лужноземельних і лужних оксидів (табл. 1).

Проба золи виносу відрізняється від лузги більшою кількістю CaO (4,0 проти 0,6 мас.%), оксидів заліза, кремнію та алюмінію більшим вмістом SiO₂ при кількісному співвідношенню SiO₂ : Al₂O₃ = 2,6.

Таблиця 1.

Хімічний склад сировини

Проба	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п
крейда	0,77	0,25	0,13	–	55,0	0,25	0,08	–	–	43,49
лузга	15,64	0,24	0,12	–	0,61	0,45	0,18	0,48	0,28	82
зола виносу	46,12	18,00	22,17	1,78	4,03	1,46	0,21	–	2,10	1,49

За мінералогічним складом крейда характеризується переважним вмістом кальциту; основним породоутворюючим мінералом рисової лузги є аморфний кремнезем; зола виносу відзначається наявністю склофази та кристалічних фаз, головним чином — кварцу, муліту (рис. 1, 2).

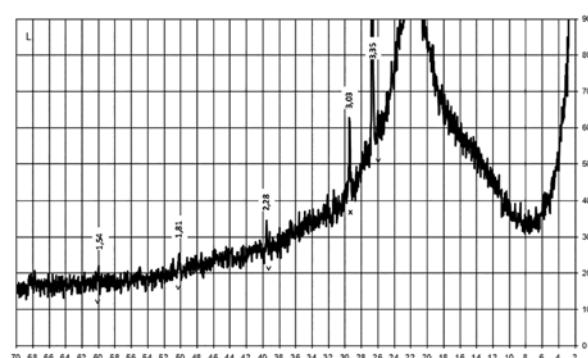


Рис. 1. Дифрактограма проби рисової лузги: V — кварц; X — кальцит

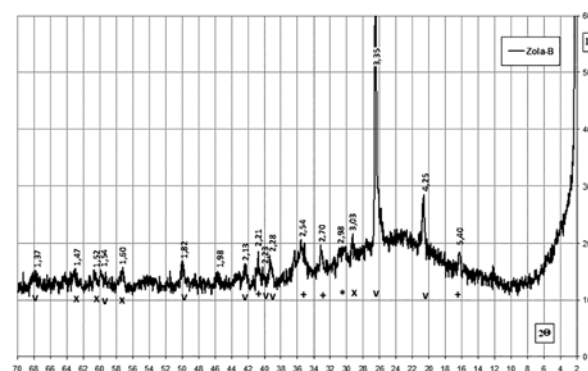


Рис. 2. Дифрактограма золи виносу: V — кварц, + — муліт, X — кальцит

За результатами комп'ютерних розрахунків у бінарних сумішах на основі крейди в інтервалі значень коефіцієнта насичення $KH = 0,80-0,95$ можливий вміст рисової лузги становить 55,7–60,1 мас. %, а золи виносу — 23,9–26,6 мас. %, проте при цьому числа кремнеземного і глиноземного модулів не відповідають, рекомендованим $n = 1,9-3,0$ і $p = 0,90-2,0$ для цементного клінкеру (табл. 2).

Таблиця 2.

Склад бінарних сумішей і характеристика клінкеру

Система	Склад вихідної суміші, мас. %			Характеристики клінкеру		
	крейда	лузга	зола	KH	n	p
крейда-лузга	39,9–44,3	55,7–60,1	–	0,80–0,95	24,6–27,2	1,89–1,95
крейда-зола	73,4–76,1	–	23,9–26,6	0,80–0,95	1,17	0,83

При використанні 3-компонентних сумішей можливий загальний вміст рисової лузги та золи виносу в інтервалі значень $KH = 1,9-3,5$ становить від 39 до 52 мас. % (рис. 3). При цьому кількісне співвідношення лузга : зола варіюється від 2,1 до 7,3.

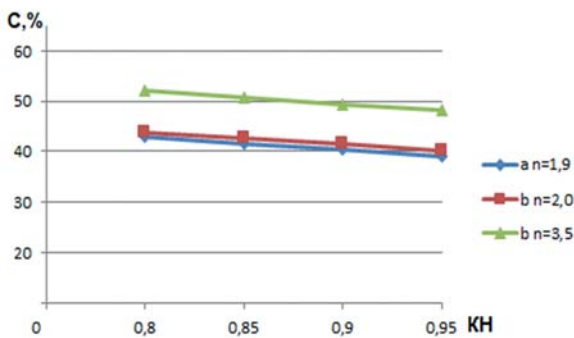


Рис. 3. Залежність вмісту техногенної сировини (C) в суміші на основі системи крейда — рисова лузга — зола виносу від коефіцієнта насичення KH клінкеру при кремнеземному модулі $n = 1,9$ (a), $n = 2,0$ (b) і $n = 3,5$ (c)

Для подальшого дослідження було обрано сировинну суміш D41, що забезпечує рекомендовані характеристики цементного клінкеру при загальному вмісті 45,2 мас. % відходів промисловості (табл. 3).

Таблиця 3.

Склад сировинних сумішей

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		
	крейда	рисова лузга	зола виносу
D41	54,8	36,2	9,0

За хімічним складом досліджувані суміші характеризуються кількісними співвідношеннями $SiO_2 : Al_2O_3$ від 2,2 до 3,8, $CaO : SiO_2$ від 3,0 до 3,3, $CaO : Al_2O_3$ від 7,2 до 11,4 при вмісті оксидів заліза 0,26–0,35 % (табл. 4).

Таблиця 4.

Хімічний склад сировинної суміші

Код проби	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	в.п.п
D41	10,60	1,98	2,26	30,75	0,44	0,13	53,84

Вказаному кількісному співвідношенню компонентів і хімічному складу відповідають наступні розрахункові характеристики цементного клінкеру (табл. 5). При цьому визначається, що зі збільшенням в суміші кількісного співвідношення рисова лузга : зола виносу зростає вірогідність формування при випалі кристалічних фаз силікатів кальцію, зменшується вірогідність формування фаз алюмінатів кальцію та залізо-вісних.

Таблиця 5.

Розрахункові характеристики клінкеру

Код проби	Характеристики клінкеру			Вміст кристалічних фаз, %			
	KH	n	p	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
D41	0,90	2,5	0,9	59,2	19,0	3,0	14,9

Рентгенофазовий аналіз дозволив виявити певні особливості фазоутворення цементного клінкеру з досліджуваної сировинної суміші при випалі (рис. 4).

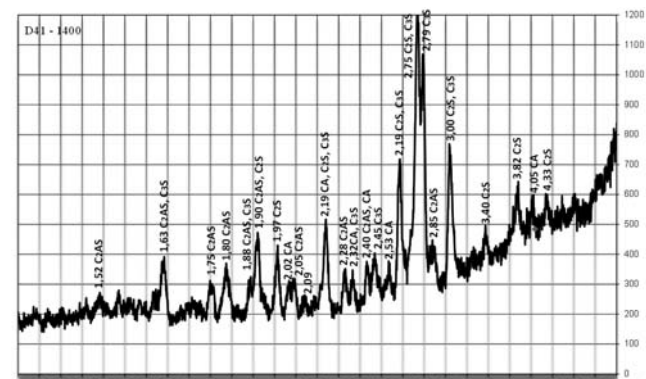


Рис. 4. Дифрактограма проби клінкеру D41 (1400 °C)

Встановлено, що при максимальній температурі випалу 1400 °C проба D41 на основі системи крейда-техногенна сировина характеризується:

- переважним розвитком кристалічних фаз силікатів кальцію C_3S , C_2S (3,00; 2,79; 2,275; 2,61; 2,19 Å);
- розвитком кристалічних фаз алюмосилікату кальцію = геленіту C_2AS (2,85; 2,40; 1,75 Å) і $C_{12}A_7$ (4,90 Å) і одно кальцієвого алюмінату CA (4,05; 2,53; 2,19 Å).

За результатами технологічних тестувань (табл. 6) після випалу на максимальну температуру 1400 °C згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 [21] отриманий в'язучий матеріал відноситься до групи середньої міцності (30–50 МПа). За швидкістю тужавлення проба D41 відноситься до групи нормальнотужавлюючих (термін початку від 45 хв. до 2 год), характерними представниками якої вважаються портландцемент, пуцолановий цемент і шлакопортландцемент.

Таблиця 6.

Властивості в'язучого матеріалу

Показники		Код проби D41
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		12,0
Густина, %		35,0
Терміни тужавлення, хв.	початок	65
	кінець	140
Міцність на стиск, МПа	через 2 дні	5,0
	через 7 днів	21,4
	через 28 днів	39,8



Висновки

1. Використання багатотоннажних відходів промисловості — рисової лузги та золи виносу як техногенної сировини є перспективним у масоємному виробництві цементного клінкеру.
2. Аналіз комп'ютерних розрахунків та експериментів свідчать про можливість введення 39–52 мас. % досліджених відходів у склад сировинних сумішей для виготовлення клінкеру на основі систем крейда-рисова лузга-зола виносу ТЕС при варіюванні кількісного співвідношення лузга : зола від 2,1 до 7,3.
3. Експериментально підтверджена можливість отримання нормальнотужавлюючого цементу середньої міцності з суміші, що містить 45,2 мас.% техногенної сировини при максимальній температурі випалу 1400 °С.
4. За даними рентгенофазового аналізу на дифрактометрі Philips X'Pert PRO — MRD встановлено зв'язок властивостей цементу з формуванням при випалі клінкеру системи кристалічних фаз $C_3S-C_2S-C_2AS-CA$. При цьому переважний розвиток фаз силікатів кальцію пов'язується з підвищеною реакційною здатністю аморфного кремнезему — продукту термічної обробки рисової лузги.

Література:

1. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / Удачкин И.Б., Пащенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А. — К.: Будівельник, 1988, 104 с.
2. Allen, David T.; Benmanesh, Nasrin. Wastes as Raw Materials. The Greening of Industrial Ecosystems. Washington: National Academy Press, 1994, pp.69–89. <https://www.nap.edu/read/2129/chapter/7>
3. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. — Ростов н/Д: Феникс. 2007, 363 с.
4. Ramesh, M.; Karthic, K.S.; Karthikeyan, T.; Kumaravel, A. Construction materials from industrial wastes-a review of current practices. International Journal of Environmental Research and Development, 2014, 4(4), pp. 317–324. www.ripublication.com/ijerd_spl/ijerdv4n4spl_08.pdf
5. Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевска О.О. В'язучі матеріали. — К.: Вища шк., 1995, 440 с.
6. Ghosh S.N. Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing / Taylor & Francis, 2003. — 828 p.
7. Winter Nicholas B. Understanding Cement. — WHD Microanalysis Consultants Ltd., 2012, 206 p.
8. Пащенко А.А. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / А.А. Пащенко, Е.А. Мясникова, Е.Р. Евсютин — К.: Вища шк., 1990, 223 с.
9. Rice husk ash market. Electronic resource: <https://www.transparencymarketresearch.com/ricehusk-ash-market.html>
10. Sun, L.; Gong, K. Silicon-based materials from rice husks and their applications. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(25), pp. 5861–5877. DOI: 10.1021/ie010284b
11. Kamal K. Kar. Handbook of Fly Ash // Elsevier, Technology & Engineering, 2021, 868 p.
12. Sehram S. Alterary, Narguess H. Marei. Fly ash properties, characterization, and applications: A review // Journal of King Saud University, 2021. — Vol. 33. — Is. 6.
13. Mansha, M.; Javed, S.H.; Kazmi, M.; Feroze, N. Study of rice husk ash as potential source of acid resistance calcium silicate. Advances in Chemical Engineering and Science, 2011, 1(3), pp. 147–153, DOI: 10.4236/aces.2011.13022
14. Habeeb, G.A.; Mahmud, H.B. Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material. Materials Research, 2010, 13(2), pp. 185–190. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392010000200011>
15. Kou S, Poon C and Chan D (2007) Influence of fly ash as cement replacement on the properties of recycled aggregate concrete Materials in Civil Engineering, 2007. — № 19. — pp. 709–717.
16. M.Ondova, N.Stevulova, A.Estokova. The Study of the Properties of Fly Ash Based Concrete Composites with Various Chemical Admixtures. — Procedia Engineering, 2012, Vol. 42, pp. 1863–1872.
17. ДСТУ Б В.2.7-205:2009 Золи-виносу теплових електростанцій для бетонів. Технічні умови — Введ. 01.01.2010. — Київ: Мінрегіонбуд України, 2010, 12 с.
18. Гоц В.І. Бетони і будівельні розчини, К.: ТОВ „Ексоб”, 2003, 472 с.
19. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови — Введ. 01.09.2011. — Київ: Мінрегіонбуд України, 2011, 14 с.
20. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О., Сорока А.С. / Програмне забезпечення технології портландцементу // будівельні матеріали та виробу, 2014, № 1 (84), с. 16–17.
21. ДСТУ Б В.2.7-91-99. В'язучі мінеральні. Класифікація. — Введ. 01.03.1999. — Київ: Держбуд України, 1999, 26 с.