

Дорогань Н.О.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ПИТАННЯ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ В ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ЦЕМЕНТУ

Стаття містить результати досліджень по застосуванню відходів промисловості як основної сировини в складі вихідних сумішей для виготовлення цементу відповідно до сучасних вимог ресурсозбереження. В експериментальній роботі комплексно застосовано методи фізико – хімічного аналізу силікатів та стандартизованого тестування властивостей мінеральних в'язучих матеріалів. Об'єктом дослідження стали сировинні суміші для виготовлення цементу низькотемпературного випалу ($\leq 1200^\circ\text{C}$) на основі системи карбонатна порода (вапняк) – багатотоннажні відходи промисловості (рисова лузга та зола виносу ТЕС). Із застосуванням комп'ютерної програми «РоманЦемент» виконано розрахунки та аналіз вірогідних складів сировинних сумішей з максимально можливим вмістом досліджуваних відходів промисловості як техногенної сировини. Визначено нові склади вихідних сировинних сумішей з загальним вмістом 52–61 мас. % вказаних відходів агропромисловості та теплоенергетики. При максимальній температурі випалу $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ виготовлені швидкоотжувачіючі та нормальнотжувачіючі мінеральні в'язучі матеріали середньої міцності (30–35 МПа на стиск). Показано особливості формування фазового складу та властивостей мінерального в'язучого при випалі з вказаною максимальною температурою та варіюванні кількісного співвідношення компонентів у складі вихідної суміші. Відзначено зв'язок властивостей цементу із розроблених сумішей із формуванням при випалі системи типових клінкерних кристалічних фаз (силікатів кальцію CS , C_2S , алюмосилікату C_2AS і алюмінатів кальцію) та анортиту і муліту, пов'язаних з особливостями складу рисової лузги та золи виносу ТЕС. Зроблено висновок про можливість ефективної утилізації досліджуваних багатотоннажних відходів промисловості як техногенної сировини для виготовлення мінеральних в'язучих низькотемпературного випалу для комплексного вирішення питань ресурсозбереження і хімічної технології виробництва силікатних будівельних матеріалів.

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

Вступ. Збільшення обсягів практичного використання багатотоннажних відходів промисловості відповідає комплексному вирішенню задач екології, ресурсозбереження та розвитку силікатних виробництв [1-3]. Вирішення цього проблемного питання потребує відповідного розвитку науково-технічних засад хімічної технології силікатів із визначенням закономірностей щодо впливу концентрації різновидів техногенної сировини на структуроутворення та властивості силікатних матеріалів [4, 5].

Питання розширення сировинної бази виробництва силікатних матеріалів є предметом численних досліджень, при цьому наголос робиться на залученні в технологічні процеси відходів інших галузей промисловості як техногенної сировини [6-8]. Найбільшим практичним досягненням в цьому напрямку стало використання відходів чорної металургії – доменних гранульованих шлаків і відходів теплоенергетики – золи виносу ТЕС як компонентів шлакопортландцементу, композиційних цементів і бетонів [9, 10].

Серед інших багатотоннажних відходів привертає увагу рисова лузга [11]. Вказується, що при виготовленні 1 кг білого рису утворюється 0.28 кг рисової лузги як побічний продукт виробництва рису в процесі помелу. Як наслідок, при річному виробництві рису в світі 750 млн. т утворюється понад 150 млн. т відходів.

Великі обсяги утворення та накопичення відходів виробництва створюють екологічну небезпеку, що підкреслює актуальність розробок по їх утилізації з урахуванням фізико-хімічних властивостей та впливу на характеристики різновидів можливого продукту. З погляду на кінцеву ефективність вирішення вказаної задачі перспективним є застосування рисової лузги та золи виносу в масоємних силікатних виробництвах. При цьому рисова лузга може стати джерелом аморфного діоксиду кремнію як активатору фізико-хімічних процесів структуроутворення силікатних систем [12]. Експериментальним підтвердженням в цьому напрямку стали роботи щодо впливу добавок рисової лузги

на властивості цегли [13], фарфору [14] та бетону [15]. Щодо окремих розробок по використанню рисової лузги та золи виносу в технології цементу, то вони вказують на можливість підвищення окремих показників властивостей в'язучого матеріалу [16-18], проте не торкаються питання збільшення об'єму утилізації лузги шляхом створення та використання нових складів сировинних сумішей.

Результати аналізу приводять до висновку, що більшість розробок щодо утилізації багатотоннажних відходів різних галузей господарства в виробництві силікатних матеріалів спрямовані на її використанні як добавки до сировинних складів діючих технологічних процесів. Очевидно, вибір найбільш прийняттого технічного рішення щодо суттєвого збільшення кількості відходів як техногенної сировини має базуватися на розробці та впровадженні нових складів сировинних сумішей з відповідними змінами технологічного регламенту виробництва.

Мета роботи. Метою даної роботи став аналіз можливості застосування гранично великої кількості багатотоннажних відходів промисловості як основної сировини в складі вихідних сумішей для виготовлення цементу при зменшенні максимальної температури випалу.

Експериментальна частина.

Об'єктом дослідження стали сировинні суміші для виготовлення цементу 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°C, 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 дифрактометра ДРОН-4-0, підключеного через інтерфейс до комп'ютера;

– визначення показників властивостей цементу відповідно до діючих стандартів, дозволило проводити зйомку дифрактограм в чисельному вигляді в діапазоні 2–70 2 θ ; час експонування кожної точки – 6 секунд. При розшифровці фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракцій.

Для визначення раціональних складів вихідної суміші було застосовано різновиди сировини:

– вапняк Дубінецького родовища Івано-Франківської області;

– лузга – відходи переробки рису ТОВ «Рис України» Херсонської області;

– зола виносу – відходи виробництва Бурштинської ТЕС Івано-Франківської області.

Проби вихідної сировини суттєво відрізняються за генезисом і складом.

Крейда є природною сировиною осадового походження, рисова лузга та зола виносу є техногенною сировиною – відходами промисловості.

За хімічним складом проба вапняку характеризується переважним вмістом CaO (52,8 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 значно більшою кількістю оксидів кремнію та алюмінію при кількісному співвідношенні SiO₂ : Al₂O₃ = 2,6. При цьому мають місце кількісні співвідношення оксидів CaO : SiO₂ = 0,1, CaO : Al₂O₃ = 0,2, CaO : SiO₂ : Al₂O₃ = 1 : 11,5 : 4,5, що визначають вірогідні фазоутворення при випалі.

За мінералогічним складом крейда характеризується переважним вмістом кальциту; основним породоутворюючим мінералом рисової лузги є аморфний кремнезем; зола виносу відзначається наявністю кристалічних фаз, розподілених у розвиненій склофазі (рис. 1, 2).

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
вапняк	3,13	0,06	1,05	-	52,82	0,52	0,10	-	-	42,32
лузга	15,64	0,24	0,12	-	0,61	0,45	0,18	0,48	0,28	82,00
зола виносу	46,12	18,00	22,17	1,78	4,03	1,46	0,21	-	2,10	1,49

Розрахунки та аналіз складу сировинних сумішей для виготовлення цементу низькотемпературного випалу проводили з використанням створеної комп'ютерної програми «РоманЦемент» [19]. Це дозволило оперативно визначити раціональні співвідношення компонентів у вихідній сировинній суміші за рекомендованими значеннями гідралічного та кремнеземного модулів.

За результатами комп'ютерних розрахунків у бінарних сумішах на основі вапняку в інтервалі значень гідралічного модулю

НМ = 1,1–1,7 можливий вміст рисової лузги становить мас. %, а золи виносу – 23,0–33,1 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).

При використанні 3-компонентних сумішей на основі системи вапняк – рисова лузга – зола виносу можливий загальний вміст техногенної сировини становить від 29,4 до 71,7 мас. % із зміною кремнеземного модулю від 1,4 до 10,1 (рис. 3).

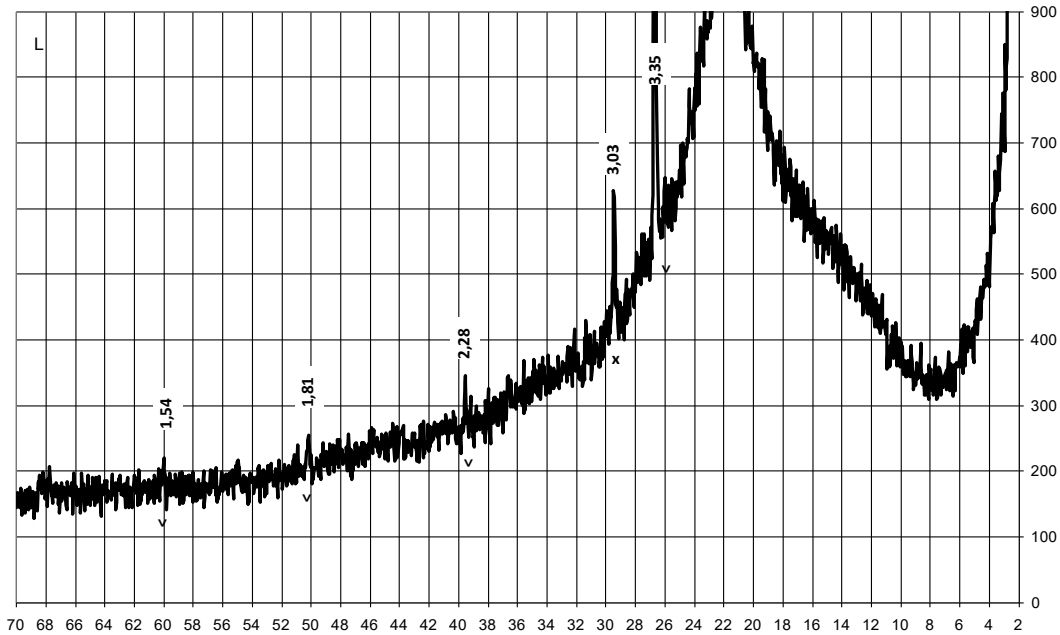


Рис. 1. Дифрактограма проби рисової лузги: v – кварц; x – кальцит

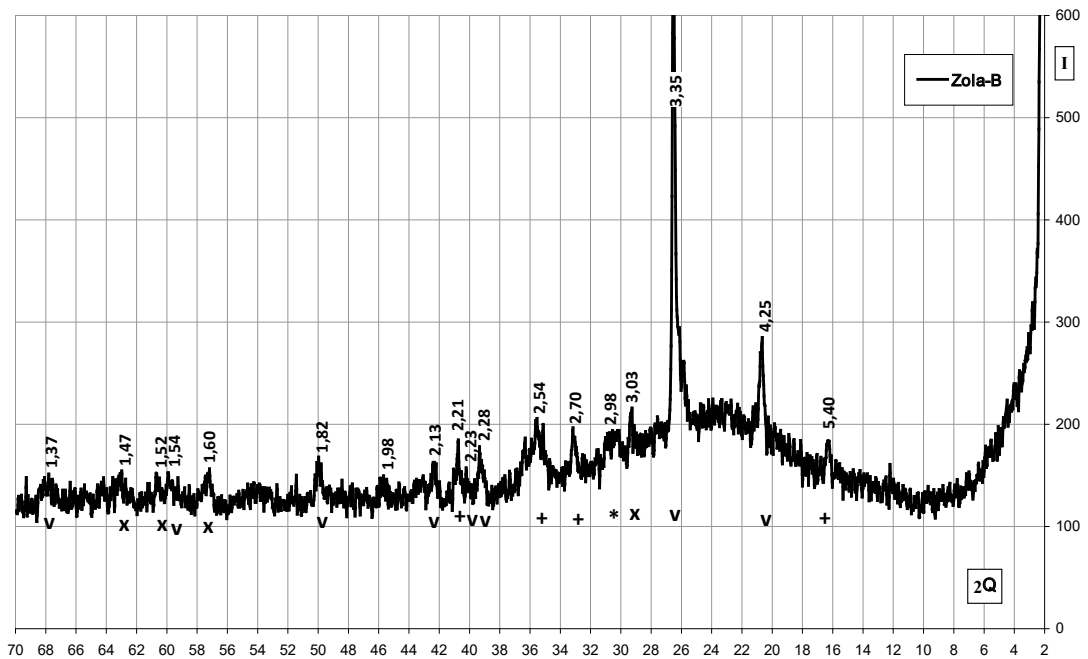


Рис. 2. Дифрактограма проби золи виносу: v – кварц; x – кальцит, + муліт

Склад бінарних сумішей і характеристика клінкеру

Система	Склад вихідної суміші, мас. %			Характеристики клінкеру		
	вапняк	лузга	зола виносу	НМ	n	p
вапняк-лузга	26,2-32,0	63,0-73,8	-	1,10-1,70	17,4-21,8	0,36-0,54
вапняк-зола виносу	66,9-77,0	-	23,0-33,1	1,10-1,70	1,2-1,3	0,71-0,75

Для подальшого дослідження було обрано сировинні суміші 23L–24L, що при значеннях гідравлічних модулів НМ = 1,1–1,7 характеризуються рекомендованими значеннями кремнеземного модуля n = 1,9–2,8 (табл. 3). При цьому вони відрізняються загальним вмістом техногенної сировини 52,4–60,7 мас. % при кількісному співвідношенні рисова лузга: зола виносу від 2 до 5.

Таблиця 3

Склад сировинних сумішей

Код суміші	Вапняк	Лузга	Зола виносу
23L	47,6	35,0	17,4
24L	39,3	50,0	10,7

За хімічним складом досліджувані суміші характеризуються кількісними співвідношеннями $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ від 4,5 до 6,5, при вмісті оксидів заліза 3,0–4,7 $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ від 1,5 до 1,7, $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ від 7,5 до 9,8 при вмісті оксидів заліза 3,0–4,7% (табл. 4). При цьому очевидно, що у порівнянні з наведеними вище даними по окремим компонентам хімічний склад сумішей відзначається значно

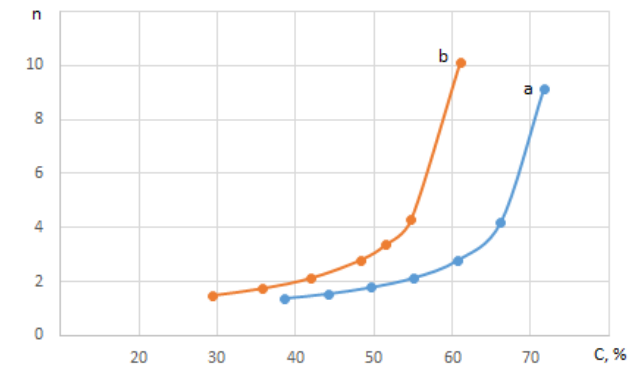


Рис. 3. Залежність кремнеземного модуля (n) від концентрації техногенної сировини (C) при НМ=1,1 (a) і НМ=1,7 (b)

більшими співвідношеннями вказаних оксидів та відповідно більшою вірогідністю утворення необхідних фаз клінкеру.

Отримані результати хімічного (табл. 5) та рентгенофазового аналізу (рис. 4, 5) дозволив виявити певні особливості складу та фазоутворення цементного клінкеру з досліджуваних сировинних сумішей при випалі.

Таблиця 4

Хімічний склад сировинної суміші

Код суміші	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	в.п.п
23L	15,60	3,46	4,67	26,10	0,67	0,15	49,35
24L	14,38	2,20	3,00	21,54	0,60	0,15	58,13

Таблиця 5

Хімічний склад клінкеру

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
23L	30,80	6,83	9,22	51,53	1,32	0,30
24L	34,34	5,26	7,16	51,45	1,43	,36

Встановлено, що склад клінкеру з досліджуваних вихідних сумішей характеризується розвитком типових для цементу кристалічних фаз силікатів кальцію типу CS , C_2S , алюмінатів кальцію типу CA , C_{12}A_7 , алюмосилікатів типу C_2AS , алюмофериту кальцію типу C_4AF . Разом з тим, відзначається наявність кристалічних фаз муліту типу A_3S_2 , пов'язаної із складом золи виносу, та анортиту типу $\text{S}_2\text{A}_2\text{C}$, синтез якого пов'язується з підвищеною реакційною здатністю кремнезему, що утворюється при термічній обробці рисової лузги.

За результатами технологічних тестувань після випалу на максимальну температуру 1100–1200°C згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 «В'язучі мінеральні» проби отриманого матеріалу відносяться до групи середньої міцності (30–50 МПа), при певних відмінностях за швидкістю тужавлення (табл. 6). Так, після випалу на 1100°C проби

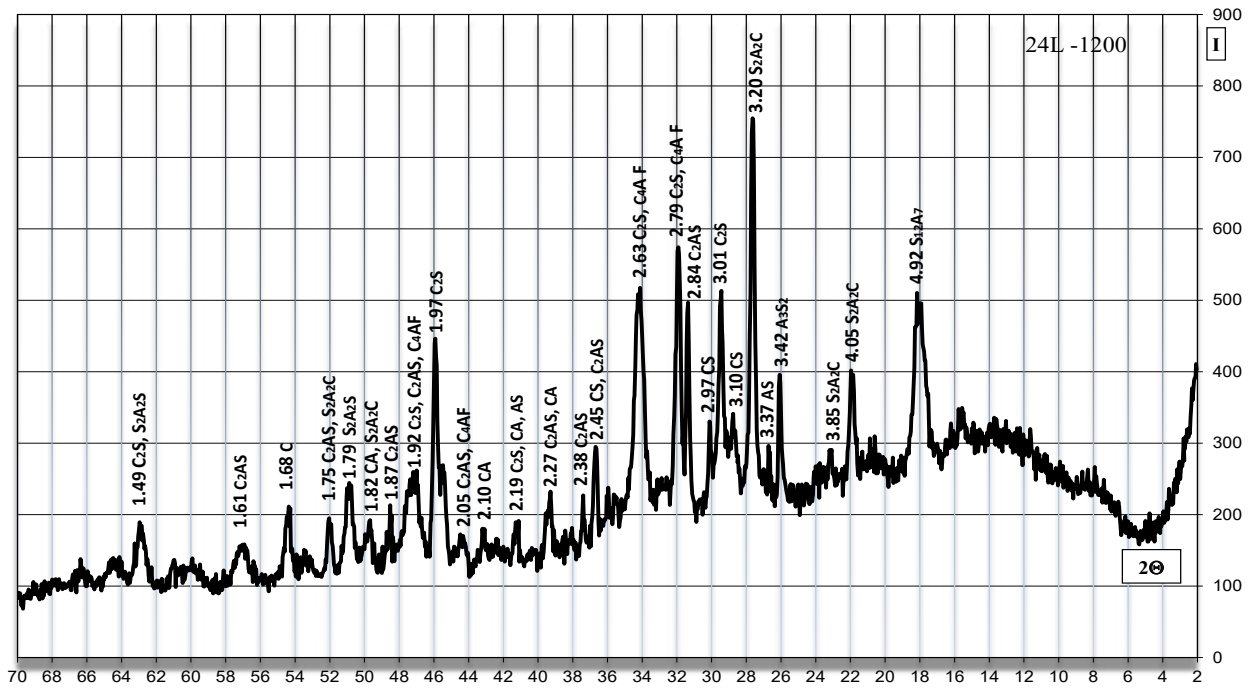


Рис. 4. Дифрактограма проби клінкеру 24L при випалі на 1200°C

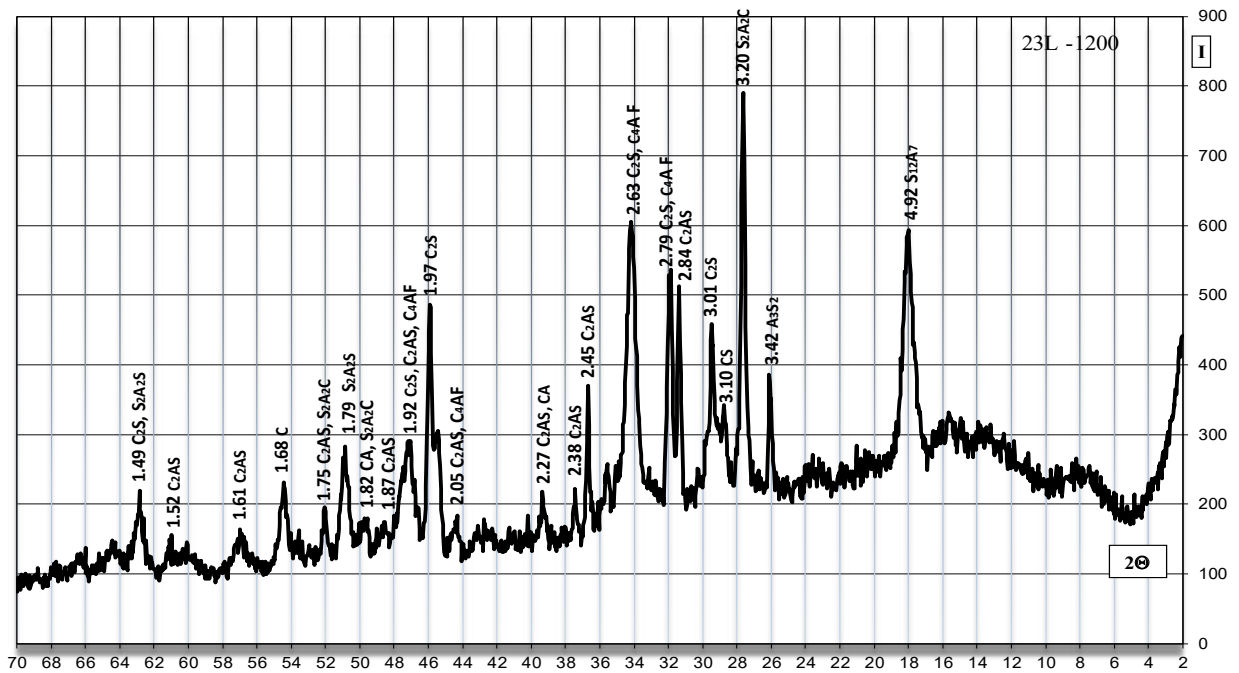


Рис. 5. Дифрактограма проби клінкеру 23L при випалі на 1200°C

відносяться до групи швидкоутворюючих (термін початку від 15 до 45 хв.), характерними представниками якої вважаються ангідритовий і глиноземистий цемент.

Після підвищення максимальної температури випалу до 1200°C проби відносяться до групи нормальнотужавіючих (термін початку від 45 хв. до

2 год), характерними представниками якої вважають портландцемент, пуцолановий цемент, шлакопортландцемент.

Висновки

1. Розробка та практичне використання мінеральних в'язучих низькотемпературного випалу на основі техногенної сировини сприяє комплексному

Властивості в'язучого матеріалу

Характеристики		Показники проб при температурі випалу, °С			
		1100		1200	
		23L	24 L	23L	24 L
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		11,0	10,0	12,0	11,0
Густина, %		35,0	35,0	33,0	33,0
Терміни тужавлення, хв.	початок	35	30	60	65
	кінець	65	60	75	80
Міцність на стиск через 28 діб, МПа		31,5	30,2	34,0	35,6

вирішенню питань ресурсозбереження і хімічної технології виробництва силікатних будівельних матеріалів. При цьому розширюється сировинна база промислового виробництва цементу та досягається можливість ефективної утилізації багатотоннажних відходів промисловості.

2. Визначені склади сировинної суміші на основі системи вапняк – рисова лузга – зола виносу із вмістом 52–61 мас. % відходів промисловості дозволяють отримати при максимальній температурі випалу 1100–1200°С

швидкотужавіючі та нормальнотужавіючі мінеральні в'язучі матеріали середньої міцності (30–35 МПа на стиск).

3. Необхідні фізико-механічні властивості цементу при низькотемпературному випалі із розроблених сумішей досягаються при формуванні системи типових клінкерних кристалічних фаз (силікатів кальцію CS , C_2S , алюмосилікату C_2AS і алюмінатів кальцію) та анортиту і муліту, пов'язаних з особливостями складу рисової лузги та золи виносу ТЕС.

Список літератури:

1. Удачкин И.Б., Пашенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов. Київ, Будівельник, 1988. 104 с.
2. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. Ростов н/Д: Феникс, 2007. 363 с.
3. 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. V. 4. № 4. pp. 317-324.
4. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Сальник В.Г., Пахомова В.М., Сікорський О.О. Ресурсозбереження і сировинні матеріали силікатних виробництв. Навчальний посібник. Київ: КПП вид-во Політехніка», 2015. 92 с.
5. Черняк Л.П. Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу. *Технологический аудит и резервы производства*, 2013. Т.6. № 5(14). С. 8-10.
6. Allen David T., Nasrin Benmanesh Wastes as Raw Materials. *The Greening of Industrial Ecosystems*. Washington: National Academy Press, 1994. pp. 69-89.
7. Шабанова Г.М., Кисельова С.О., Шапка О.В. Використання промислових відходів при виготовленні силікатної цегли – шлях до поліпшення екологічної обстановки. *Коммунальное хозяйство городов*, Харьков: Основа, 2010. Вып. 91. С. 250-255.
8. Chernyak L. Industrial waste as a factor of increasing the chemscal resistance of ceramics. *Zastita Materijala*, 2022. Vol. 63 (2). pp. 177-182.
9. AshrafTeara, Doh Shu Ing, Vivian WY Tam The use of waste materials for concrete production in construction applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018. Vol. 342. conference 1
10. Пашенко А.А., Мясникова Е.А., Евсютин Е.Р. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ. Киев: Вища шк. 1990. 223 с.
11. Rice Husk Ash Market. Електронний ресурс: <https://www.transparencymarketresearch.com/rice-husk-ash-market.html>
12. Sun L., Gong K. Silicon-based materials from rice husks and their applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001. No. 40. pp. 5861-5877.
13. Sutas J, Mana A., Pitak L. Effect of Rice Husk and Rice Husk Ash to Properties of Bricks. *Procedia Engineering*, 2012. V. 32. pp. 1061-1067.

14. Prasad C.S., Maiti K.N., Venugopal R. Effect of rice husk ash in whiteware compositions. *J Ceramics International*, 2001. N 27. pp. 629-635.
15. Hwang Chao-Lung, Bui Le Anh-Tuan, Chen Chun-Tsun Effect of rice husk ash on the strength and durability characteristics of concrete. *J Construction and Building Materials*, 2011. V. 25. pp. 3768-3772.
16. Chindaprasirt P., Rukzon S. Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk ash and fly ash mortar. *Constr. Build. Mater.*, 2008. 22 (8). pp. 1601-1606.
17. Sinsiri, P. Chindaprasirt Jaturapitakkul Ch. Influence of fly ash fineness and shape on the porosity and permeability of blended cement pastes. *Int J Miner Metal Mat*, 17 (2010). pp. 683-690.
18. Javed S. H., Mansha M., Kazmi M., Feroze N. Study of Rice Husk Ash as Potential Source of Acid Resistance Calcium Silicate. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2011. V.1. N 3. pp. 147-153.
19. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Сангінова О.В., Дорогань Н.О., Цибенко М.Ю. Програмне забезпечення технології низькотемпературних в'язучих матеріалів. *Строительные материалы и изделия*, 2017. № 1-2 (93). С. 22-24.

Dorogan N.O. ISSUES OF INDUSTRY WASTE DISPOSAL IN THE CHEMICAL TECHNOLOGY OF CEMENT

The article contains results of research on the use of industrial waste as the main raw material in the composition of the starting mixtures for the manufacture of cement in accordance with modern resource saving requirements. In the experimental work, the methods of physico-chemical analysis of silicates and standardized testing of the properties of mineral binding materials were comprehensively applied. The object of the study was raw material mixtures for the production of low-temperature fired cement ($\leq 1200^{\circ}\text{C}$) based on the system carbonate rock (limestone) – multi-ton industrial waste (rice husk and TPP fly ash). Calculations and analysis of probable compositions of raw mixtures with the maximum possible content of investigated industrial waste as man-made raw materials were performed using the «RomanCement» computer program. New compositions of starting raw material mixtures with a total content of 52 – 61 wt.% of the specified agro-industry and thermal energy waste were determined. At the maximum firing temperature of 1100-1200 $^{\circ}\text{C}$, fast-hardening and normal-hardening mineral binding materials of medium strength (30-35 MPa per compression) were produced. The peculiarities of the formation of the phase composition and properties of the mineral binder during firing with the specified maximum temperature and varying the quantitative ratio of the components in the composition of the initial mixture are shown. The relationship between the properties of cement from the developed mixtures and the formation during firing of a system of typical clinker crystalline phases (calcium silicates CS, C_2S , aluminosilicate C_2AS and calcium aluminates) and anorthite and mullite associated with the peculiarities of the composition of rice husk and TPP fly ash was noted. A conclusion was made about the possibility of effective utilization of the investigated multiton industrial waste as man-made raw materials for the production of mineral binders of low-temperature firing for a comprehensive solution to the issues of resource saving and chemical technology for the production of silicate building materials.

Key words: cement, rice husk, fly ash, raw mix, composition, firing, crystalline phases, property.