

that are related to the physical studies of cement composites can be related to rheological as well.

References

1. Persson, B. (2001). A comparison between mechanical properties of self-compacting concrete and the corresponding properties of normal concrete. *Cement and concrete Research*, 31 (2), 193–198. URL: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00497-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00497-X)
2. Björnström, J., & Chandra, S. (2003). Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements. *Materials and Structures*, 36, 685–692. URL: <https://doi.org/10.1007/BF02479503>
3. Jiao, D., Shi, C., Yuan, Q., An, X., Liu, Y., & Li, H. (2017). Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review. *Cement and concrete composites*, 83, 146–159. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.016>
4. Xie, X., Zhang, T., Yang, Y., Lin, Z., Wei, J., & Yu, Q. (2018). Maximum paste coating thickness without voids clogging of pervious concrete and its relationship to the rheological properties of cement paste. *Construction and Building Materials*, 168, 732–746. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.128>
5. Wang, W., Shen, A., Lyu, Z., He, Z., & Nguyen, K. T. (2021). Fresh and rheological characteristics of fiber reinforced concrete A review. *Construction and Building Materials*, 296, 123734. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123734>

УДК 691.542:666.9.022

АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ В ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ЦЕМЕНТУ

**Наталія Дорогань, к. т. н.,
Лев Черняк, д. т. н., проф.,
Тетяна Носанчук**

КПІ ім. Ігоря Сікорського

Анотація. Досліджено можливість виготовлення цементу з застосуванням золи виносу ТЕС як компоненту вихідної сировинної суміші. Із застосуванням комп'ютерної програми «Клінкер» проведено розрахунки та аналіз можливого вмісту вказаних відходів в суміші на основі системи вапняк-глина. Визначено склад суміші з вмістом 8,5 мас. % золи виносу. Показано особливості формування фазового складу при випалі з максимальною температурою 1400 °С та властивостей мінерального в'язучого.

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

Abstract. The possibility of making cement with the use of TPP fly ash as a component of the raw material mixture was studied. Calculations and analysis of the possible content of the specified waste in the mixture based on the limestone-clay system were carried out using the “Clinker” computer program. The composition of the mixture with a content of 8.5 wt. % fly ash was determined. The peculiarities of the formation of the phase composition during firing at a maximum temperature of 1,400 °C and the properties of the mineral binder are shown.

Key words: cement, fly ash, raw mix, composition, crystalline phases, properties.

Вступ. 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 [1–5]. 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 [6–9].

Експериментальна частина. Об'єктом дослідження в даній роботі стала зола-виносу Бурштинської ТЕС та сировинні суміші з її застосуванням для виготовлення портландцементного клінкеру. Такий вибір обумовлюється можливістю розвитку технології портландцементу з дотриманням вимог ресурсозбереження по утилізації відходів промисловості.

Як карбонатний компонент застосовували вапняк Дубовецького родовища Івано-Франківської обл., як кремнезем- і глиноземвмісні компоненти – глину Кривинського родовища Рівненської обл. і золу-виносу Бурштинської ТЕС (Івано-Франківська обл.).

Хіміко-мінералогічний склад сировини

Встановлено особливості хіміко-мінералогічного складу досліджуваної сировини (табл. 1). За хімічним складом досліджувана зола-виносу із вмістом, мас. %: 46,12 SiO_2 і 4,03 CaO належить до типу кремнеземних або кислих. Від кривинської глини проба золи-виносу відрізняється дещо більшим вмістом Al_2O_3 (18,0 проти 15,6 мас. %) при суттєво меншому вмісті SiO_2 та співвідношенні $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,6 проти 3,9), значно більшим вмістом Fe_2O_3 .

Таблиця 1 – Хімічний склад сировини

Сировина	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
Глина	60,96	15,66	5,57	0,79	3,33	2,04	0,16	0,30	2,70	8,48
Зола-виносу	46,12	18,00	22,17	1,78	4,03	1,46	0,21	—	2,10	1,49

Наявність 2,5 мас. % вуглецю вказує на залишкову теплотворну здатність, підвищений вміст оксидів заліза обумовлює можливість зменшення максимальної температури спікання, що важливо для зменшення питомих витрат палива при випалі сировинних сумішей.

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини, проведений з застосуванням дифрактометра ДРОН-3, показав, що дубовецький вапняк характеризується превалюючим вмістом кальциту з домішками доломіту і кварцу, кривинська глина відноситься до групи полімінеральних і відзначається підвищеним вмістом монтморилоніту, кварцу і польових шпатів, зола-виносу відзначається наявністю склофази та кристалічних фаз, головним чином – кварцу, муліту (рис. 1).

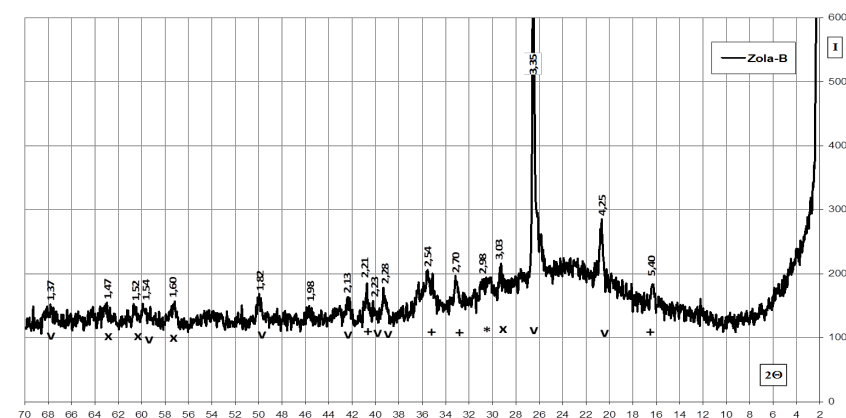


Рисунок 1 – Дифрактограма золи виносу

Визначення складу сировинної суміші

Розрахунки та аналіз складу сировинних сумішей для виготовлення цементного клінкеру проводили з використанням створеної комп'ютерної програми «КЛІНКЕР» [10]. Це дозволило оперативно визначити раціональні співвідношення компонентів у вихідній сировинній суміші за заданими значеннями коефіцієнту насичення KH та кремнеземного n модулю.

За результатами комп'ютерних розрахунків у сумішах на основі системи вапняк-глина-зола виносу в інтервалі значень коефіцієнта насичення $\text{KH}=0,80\text{--}0,95$ можливий вміст золи виносу становить від 2,8 до 10,4 мас. % (рис. 2). При цьому очевидно, що можливий

вміст досліджуваних відходів зменшується із збільшенням заданих значень **КН** і **n**.

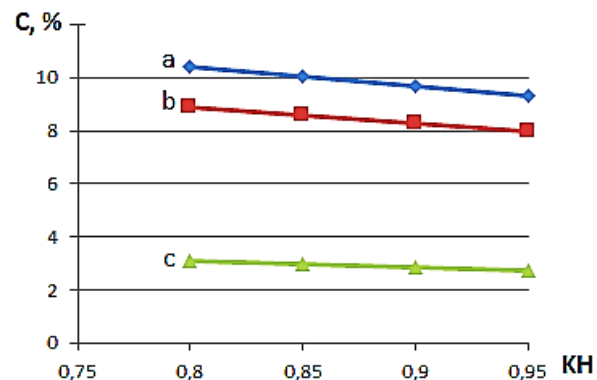


Рисунок 2 – Залежність вмісту золи виносу (C) в суміші на основі системи вапняк – глина від коефіцієнту насичення КН клінкеру при кремнеземному модулі n=1,9 (а), n=2,0 (b) і n=2,5 (c)

Для подальшого дослідження було обрано сировинну суміш 10Т, що при КН=0,85 відповідає рекомендованим значенням кремнеземного n=2,0 та глиноземного p=1,0 модулів характеризується вмістом 8,5 мас. % відходів теплоенергетики (табл. 2).

Таблиця 2 – Склад сировинної суміші

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %		
	вапняк	глина	зола виносу
10Т	79,0	12,5	8,5

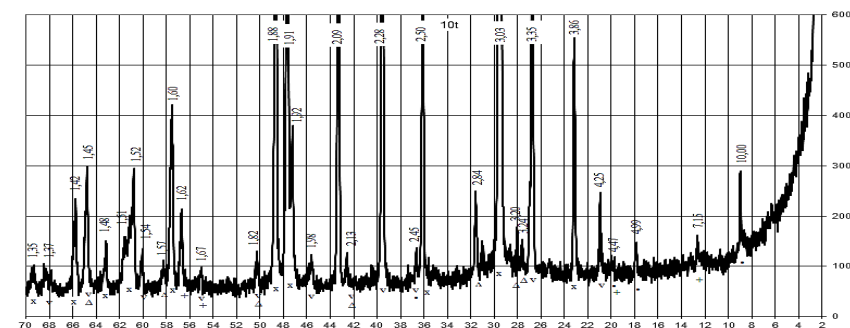
За хімічним складом досліджувана суміш характеризується кількісними співвідношеннями оксидів $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=3,9$, $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2,9$, $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3=11,3$ при вмісті оксидів заліза 3,6 % (табл. 3). Вказані особливості хімічного складу багато в чому визначають вірогідність фазових перетворень при термічній обробці суміші та властивості матеріалу після випалу.

Таблиця 3 – Хімічний склад сировинної суміші

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %							сума
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	в.п.п	
10Т	14,70	3,75	3,60	42,42	0,81	0,12	34,60	100,0

Фазоутворення при випалі та властивості цементу

Результати рентгенофазового аналізу показують особливості фазових перетворень при випалі досліджуваної сировинної суміші (рис. 3, 4). Очевидно, що вихідна суміш характеризується переважним вмістом кальциту та кварцу з наявністю домішок гідроксиду, каолініту і польових шпатів.



x-кальцит, v-кварц, +-каолініт, •-гідроксид, Δ-польовий шпат, Δ-доломіт

Рисунок 3 – Дифрактограма проби 10Т

Після випалу на максимальній температурі 1400 °С має місце повне руйнування кристалічних ґраток вказаних породотворюючих мінералів сировинних компонентів, утворення нових кристалічних фаз та склофази. Клінкер із суміші 10Т характеризується переважним розвитком C_2S при суттєво меншому C_3S , певним розвитком алюмо- і залізовмісних фаз, в тому числі C_2F за характерними рефlekсами 4,88, 2,05 Å.

За результатами технологічних тестувань після випалу на максимальну температуру 1400 °С згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 «В'язучі мінеральні» отриманий матеріал відносяться до групи середньої міцності (30–50 МПа),

а за швидкістю тузавлення – до групи швидкотузавляючих (термін початку від 15 до 45 хв), характерними представниками якої вважаються ангідритовий і глиноземистий цемент (табл. 4).

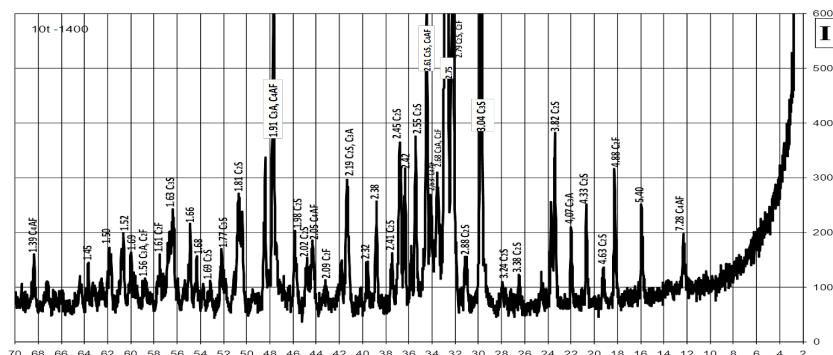


Рисунок 4 – Дифрактограма проби клінкеру 10Т

Таблиця 4 – Властивості цементу

Код проби	Температура випалу, °С	Терміни тузавлення		Міцність на стиск, МПа	
		початок, хв	кінець, год	2 доби	28 діб
10Т	1400	30	11,5	9	34,0

ВИСНОВКИ

1. Використання багатотоннажних відходів промисловості – золи виносу ТЕС як техногенної сировини є перспективним у масовому виробництві мінеральних в'язучих матеріалів.

2. Аналіз комп'ютерних розрахунків та експериментів свідчать про можливість введення 3–10 мас. % вказаних відходів як компонента вихідної суміші для виготовлення цементу на основі традиційної системи вапняк-глина.

3. Збільшення об'ємів утилізації відходів як техногенної сировини має базуватися на розробці та впровадженні нових складів сировинних сумішей, що є метою подальших досліджень.

Список літератури

1. Пашенко А. А., Мясникова Е. А., Евсютин Е. Р. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ. Київ : Вища шк., 1990. 223 с.
2. Allen, D. T., Benmanesh, N. Wastes as Raw Materials. The Greening of Industrial Ecosystems. Washington: National Academy Press, 1994. P. 69–89.
3. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности : учебно-справочное пособие. Ростов н/Д : Феникс. 2007. 363 с.
4. 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.
5. Lev Chernyak. Industrial waste as a factor of increasing the chemscal resistance of ceramics. Zastita Materijala, 2022. Vol. 63 (2). P. 177–182.
6. Ресурсозбереження і сировинні матеріали силікатних виробництв / В. А. Свідерський, Л. П. Черняк, В. Г. Сальник, В. М. Пахомова, О. О. Сікорський. Навчальний посібник. Київ : КПІ вид-во Політехніка», 2015. 92 с.
7. Ashraf, Teara, Doh, Shu Ing and 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.
8. Черняк Л. П. Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу. Технологический аудит и резервы производства. 2013. Т. 6. № 5 (14). С. 8–10.
9. Chernyak, L., Svidersky, V., Tokarchuk, V., Dorogan, N. To the Question of Structure Formation of Dispersed Systems in Cement Technology. World Journal of Applied Chemistry, 2020. Vol. 5. Is. 3. P. 41–46.
10. Програмне забезпечення технології портландцементу / В. А. Свідерський, Л. П. Черняк, Н. О. Дорогань, А. С. Сорока. Строительные материалы и изделия. Киев, 2014. № 1 (84). С. 16–17.