

МІНЕРАЛЬНЕ В'ЯЖУЧЕ НА ОСНОВІ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ

MINERAL BINDER BASED ON MAN-MADE RAW MATERIALS

Дорогань Н.О., к.т.н., , ORCID:0000-0002-4304-1297; Черняк Л.П., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0001-8479-0545 (Національний технічний університет України «КПІ імені Ігоря Сікорського»)

Dorogan N.O., PhD, ORCID:0000-0002-4304-1297, Chernyak L.P., Dr., Professor, ORCID: 0000-0001-8479-0545 (National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»)

Досліджено можливість виготовлення мінерального в'язучого матеріалу на основі багатотоннажних відходів інших виробництв. Із застосуванням комп'ютерної програми «Клінкер» визначено нові склади вихідних сировинних сумішей на основі системи крейда – рисова лузга – паперовий скоп з вмістом 64 – 71 мас.% вказаних відходів. Показано особливості формування фазового складу при випалі з максимальною температурою 1400 °С та властивостей мінерального в'язучого при варіюванні кількісного співвідношення компонентів у складі вихідної суміші.

The possibility of manufacturing mineral binding material on the basis of multi-tonnage waste from other industries was investigated. The combination of modern physico-chemical methods of analysis of silicate materials with standardized tests of cement properties are used. With the use of the computer program "Clinker", calculations and analysis of the possible ratio of components in the system of chalk - rice husk - paper pulp (scope) were carried out. New compositions of raw material mixtures with a content of 64 - 71 wt.% of the specified waste were determined. The possibility of adjusting the indicators of binding properties - the terms of hardening when varying the quantitative ratio of rice husk: scope in the composition of raw mixtures from 2: 5 to 4: 2.5 was noted. The peculiarities of the formation of the phase composition during firing with a maximum temperature of 1400 °C and the properties of the mineral binder when varying the quantitative ratio of the components in the composition of the initial mixture are shown. It was concluded that the use of large-tonnage industrial waste - rice husk and paper scope as man-made raw materials is promising in the mass production of mineral binding materials.

Ключові слова: в'яжуче мінеральне, лузга рисова, скоп паперовий, суміш сировинна, склад, випал, фази кристалічні, властивості
nineral binder, rice husk, scope, raw mix, composition, firing, property.

Вступ. Комплексне використання сировини природного та техногенного походження відповідає задачам ресурсозбереження та хімічної технології [1-4]. Практичне вирішення таких задач потребує відповідного розвитку науково-технічних основ хімічної технології визначення закономірностей щодо впливу концентрації різновидів сировини на структуроутворення та властивості продукції. В напрямку вирішення таких задач щодо виробництва мінеральних в'яжучих 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 флюсуючі 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 скоп [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].

Скоп утворюється при виробництві паперу та картону і являє собою суміш целюлозних волокон, дисперсних органічних і неорганічних речовин. Особливості складу та певна теплотвірна здатність скопу визначили напрямки відомих досліджень і розробок по його утилізації в енергетичному та агропромисловому комплексах, для виготовлення будівельних матеріалів [15-17]. При цьому щодо будівельних матеріалів запропоновано використання скопу як наповнювача при виготовленні тепло- і звукоізоляційних плит та як сировинний компонент маси для виготовлення керамзиту і аглопориту – спучених гранульованих керамічних матеріалів.

Проте фактичні обсяги утилізації рисової лузги та скопу не відповідають кількісному рівню утворення та накопичення цих відходів. Виходячи з цього збільшення обсягів їх використання як техногенної сировини в ресурсоемному виробництві мінеральних в'яжучих матеріалів є актуальною задачею комплексного вирішення питань хімічної технології силікатів і охорони довкілля.

Постановка задачі. Результати виконаного аналізу відомих даних призводять до висновку, що суттєве збільшення обсягів утилізації відходів промисловості як техногенної сировини в технології силікатів 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 – скоп.

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: матеріалу

- аналіз хімічного складу із застосуванням стандартизованих процедур;
- рентгенівський дифракційний аналіз (порошкоподібні препарати) за допомогою дифрактометра ДРОН-4-0, підключеного через інтерфейс до комп'ютера, що стандартів (JCPDS);
- 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 дифракційних

Для визначення раціональних складів вихідної суміші було застосовано різновиди сировини:

- крейда Здолбунівського родовища Рівненської області;
- лузга – відходи переробки рису ТОВ «Рис України» Херсонської області;
- скоп – відходи виробництва паперу ПрАТ «Київський картонно-паперовий комбіна».

Проби вихідної сировини суттєво відрізняються за генезисом і складом.

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

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 скопу відрізняється від лузги більшою кількістю CaO (25,8 мас.%), меншим вмістом SiO₂ при кількісному співвідношенням SiO₂ : Al₂O₃ = 1,3. При цьому мають місце кількісні співвідношення оксидів CaO : SiO₂ = 2,5, CaO : Al₂O₃ = 3,3, CaO : SiO₂ : Al₂O₃ = 3,3 : 1,4 : 1, що визначають вірогідні фазоутворення при випалі.

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
скоп	10,23	7,80	0,56	0,27	25,77	1,27	0,20	0,33	0,17	50,41

За мінералогічним складом крейда характеризується переважним вмістом кальциту; основним породоутворюючим мінералом рисової лузги є аморфний кремнезем; скоп відзначається наявністю кристалічних фаз, головним чином – кальциту, кварцу, каолініту (рис. 1,2).

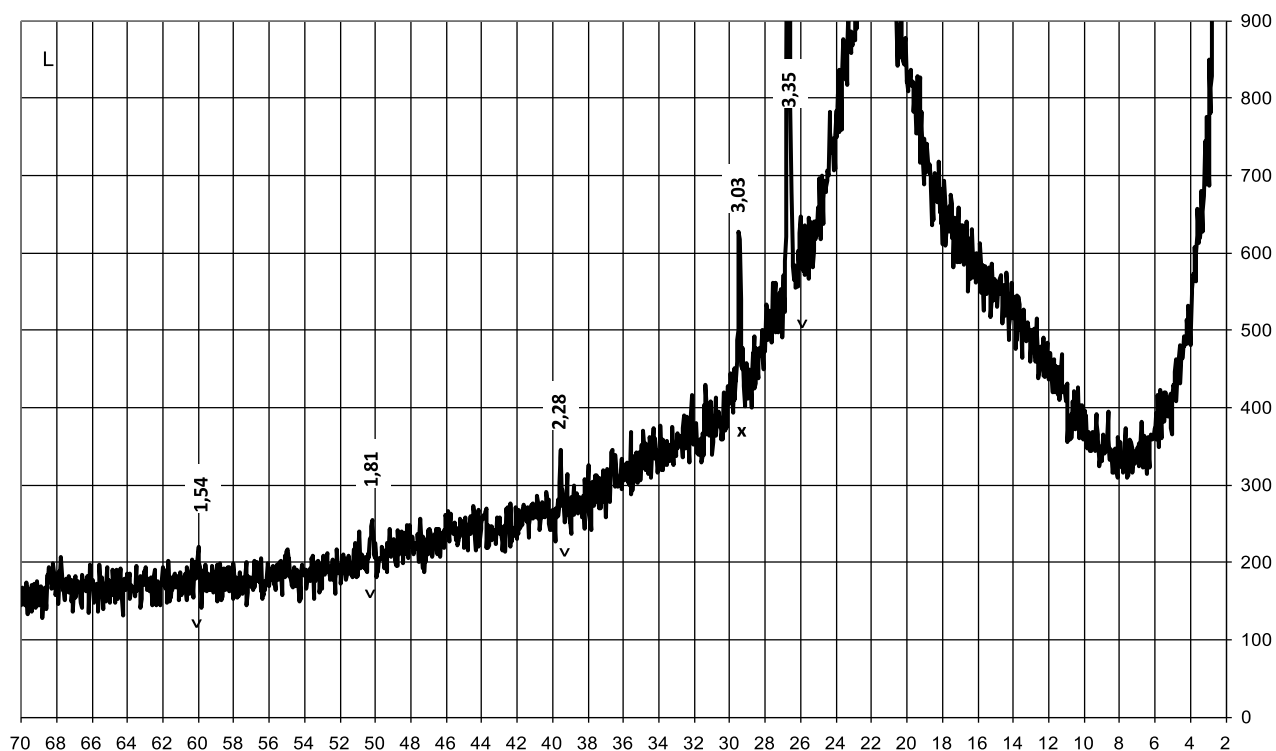


Рис. 1. Дифрактограма проби рисової лузги: □ - кварц; x – кальцит

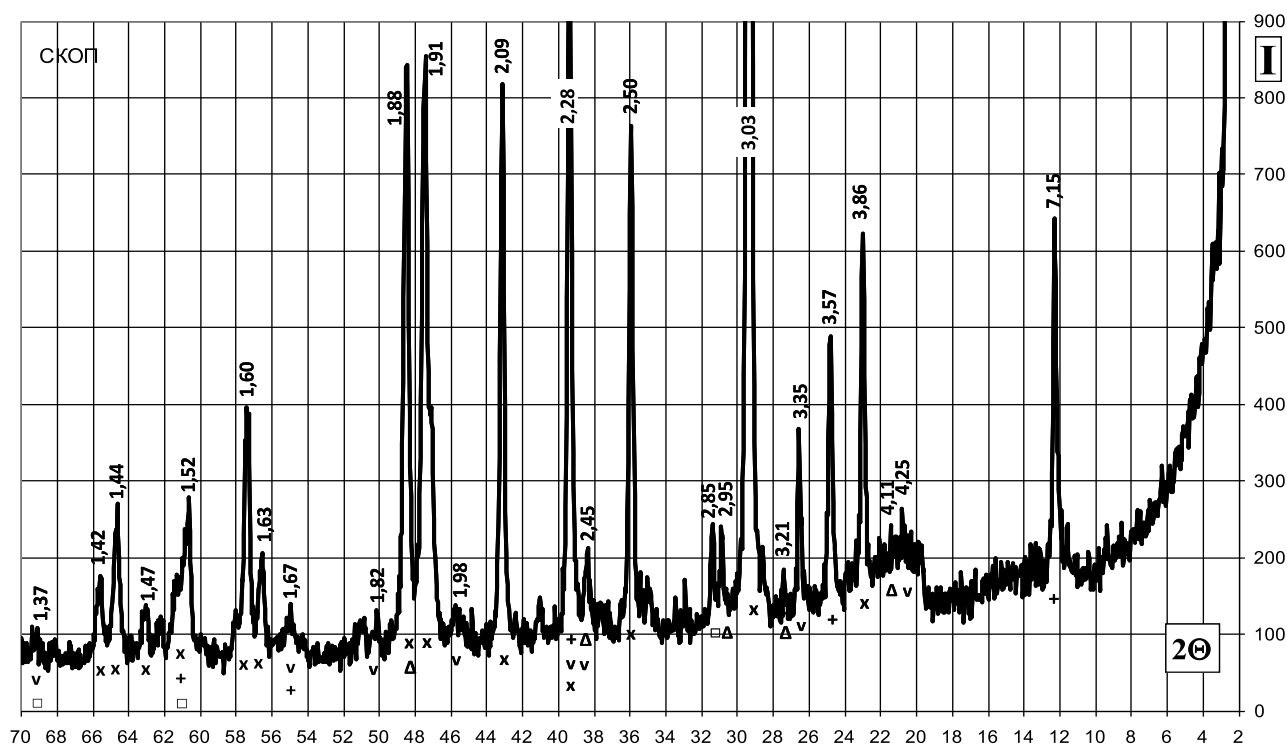


Рис. 2. Дифрактограма проби скопу:
+ каолінит, x - кальцит, v-кварц, Δ - польовий шпат

Розрахунки та аналіз складу сировинних сумішей для виготовлення цементного клінкеру проводили з використанням створеної комп'ютерної програми «КЛІНКЕР» [18]. Це дозволило оперативно визначити раціональні співвідношення компонентів у вихідній сировинній суміші за заданими значеннями коефіцієнту насичення КН, кремнеземного n та глиноземного p модулів.

За результатами комп'ютерних розрахунків у бінарних сумішах на основі крейди в інтервалі значень коефіцієнта насичення КН = 0,80–0,95 можливий вміст рисової лузги становить 55,7–60,1 мас. %, а скопу – 77,7–83,3 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	скоп	КН	n	p
крейда-лузга	39,9-44,3	55,7-60,1	-	0,80-0,95	24,4-27,2	1,87-1,95
крейда-скоп	16,7-22,3	-	77,7-83,3	0,80-0,95	1,23	13,1-13,5

При використанні 3-компонентних сумішей на основі системи крейда – рисова лузга – скоп в'яжучий матеріал відповідає рекомендованим

показникам кремнеземного модулю ($n=2,0-3,5$), але має підвищений глиноземний модуль. При цьому в інтервалі значень коефіцієнта насичення $КН=0,80-0,95$ при $n=2,5$ можливий вміст рисової лузги становить 28,6–30,7 мас. %, а скопу 37,9–40,8 мас. % (рис. 3).

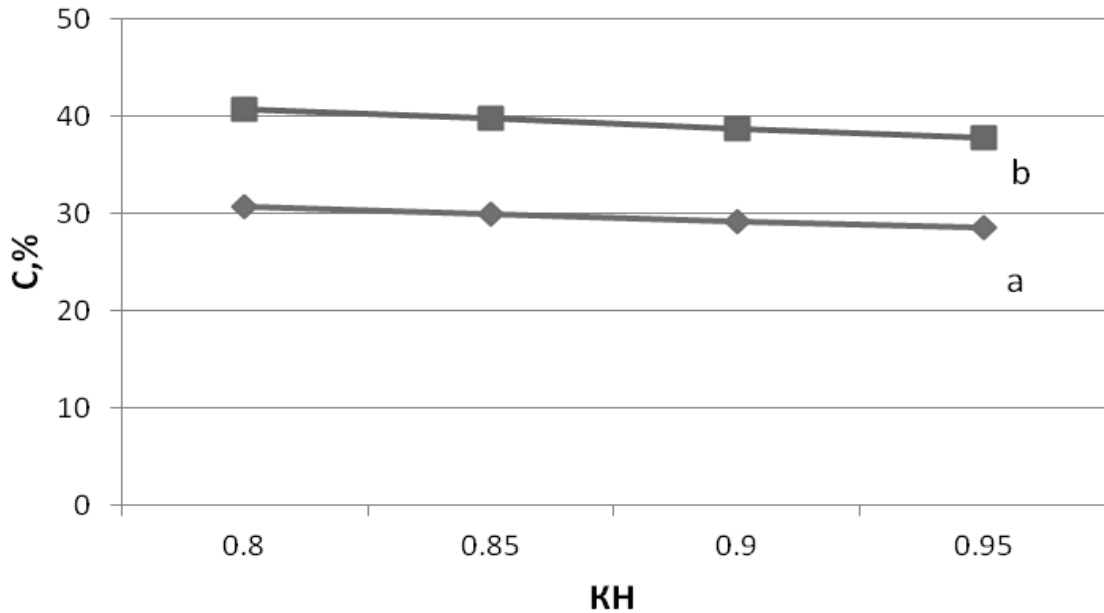


Рис. 3. Залежність вмісту лузги (а) та скопу (b) в суміші на основі крейди від коефіцієнту насичення КН клінкеру при кремнеземному модулі $n=2,5$

Для подальшого дослідження було обрано сировинні суміші D1–D4, що при $КН=0,90$ в інтервалі значень $n=0,80-0,95$ відрізняються загальним вмістом техногенної сировини 64,6–70,9 мас.% при кількісному співвідношенні рисова лузга : скоп від 1 : 1,7 до 1,4 : 1 (табл. 3).

Таблиця 3.

Склад сировинних сумішей

Код суміші	Крейда Зд.	Лузга	Скоп
D1	29,1	21,9	49,0
D2	32,0	29,2	38,8
D3	33,9	34,2	31,9
D4	35,4	37,8	26,8

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 суміші	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	в.п.п
D1	8,87	4,08	0,35	29,23	0,81	0,31	56,35
D2	8,97	3,29	0,31	28,12	0,72	0,28	58,31
D3	9,03	2,73	0,26	27,39	0,65	0,28	59,68
D4	9,07	2,35	0,26	26,83	0,61	0,24	60,64

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 : скоп зростає вірогідність формування при випалі кристалічних фаз силікатів кальцію, зменшується вірогідність формування фаз алюмінатів кальцію та залізовмісних.

Таблиця 5.

Розрахункові характеристики клінкеру

Код проби	Характеристики клінкеру			Вміст кристалічних фаз, %			
	КН	n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
D1	0,90	2,0	11,7	51,4	16,6	23,4	2,4
D2	0,90	2,5	11,6	54,6	17,6	19,6	2,2
D3	0,90	3,0	10,6	56,9	18,4	16,8	2,0
D4	0,90	3,5	9,1	58,6	19,0	14,7	2,0

Рентгенофазовий аналіз дозволив виявити певні особливості фазоутворення цементного клінкеру з досліджуваних сировинних сумішей при випалі (рис. 4, 5).

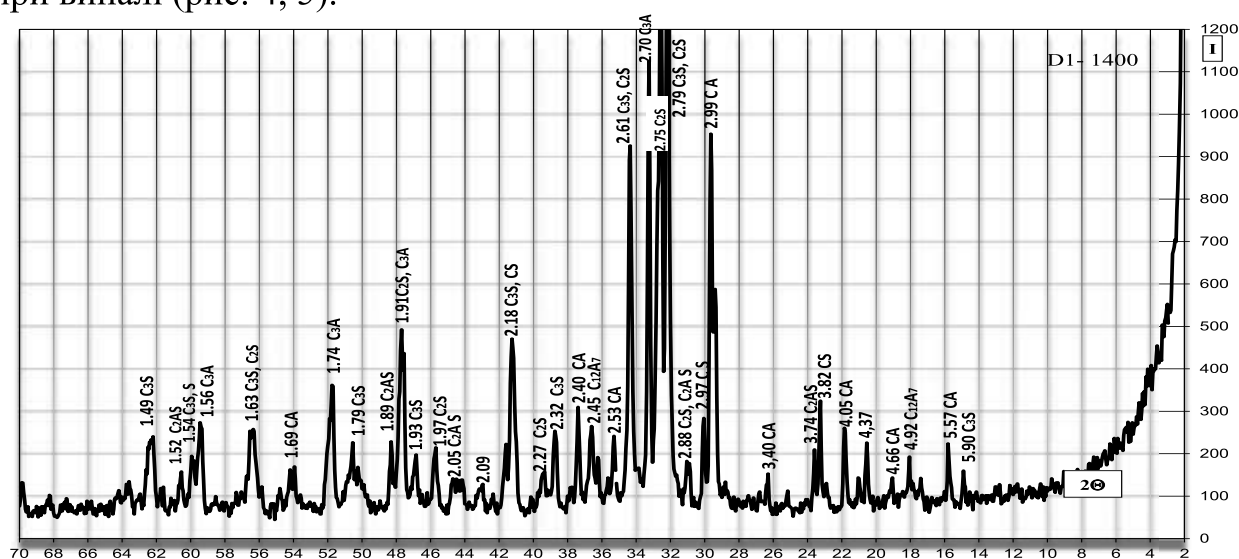


Рис. 4. Дифрактограма проби клінкеру D1 при випалі на 1400 °C

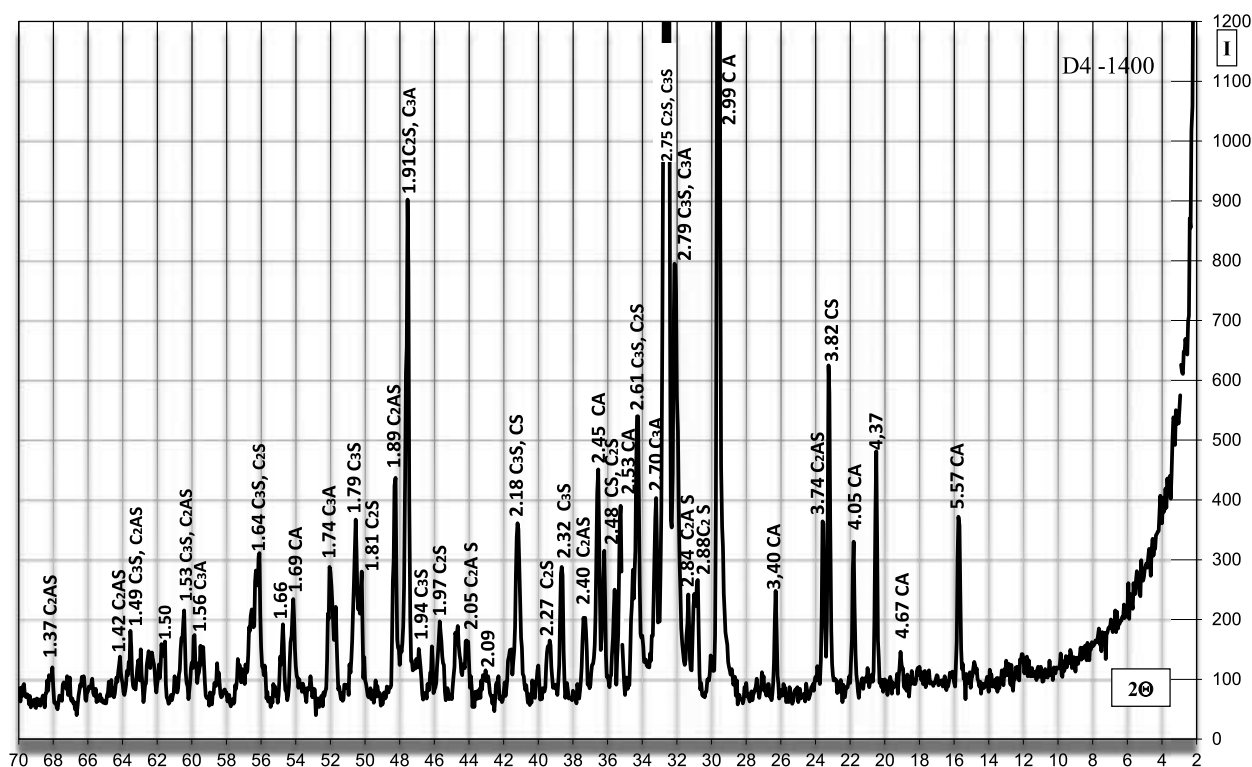


Рис. 5. Дифрактограма проби клінкеру D4 при випалі на 1400 °С

Встановлено, при однаковій максимальній температурі випалу 1400 °С проба D1 на основі 70,9 мас.% техногенної сировини із кількісним співвідношенням крейда : рисова лузга : скоп = 3 : 2 : 5 відрізняється від проби D4 на основі 64,6 мас.% техногенної сировини із кількісним співвідношенням крейда : рисова лузга : скоп = 3,5 : 3,8 : 2,7:

щодо кристалічних фаз силікатів кальцію – більшим розвитком CS (2,97 Å) і C₂S (2,61 Å), меншим утворенням C₃S;

- щодо кристалічних фаз алюмінатів кальцію – більшим утворенням C₃A (2,70 Å) і C₁₂A₇ (4,90 Å) при меншій кількості CA (2,99, 4,05, 5,57 Å).

За результатами технологічних тестувань після випалу на максимальну температуру 1400 °С згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 “В’яжучі мінеральні” проби отриманого матеріалу відносяться до групи середньої міцності (30-50 МПа), при певних відмінностях за швидкістю тужавлення (табл. 6). Так, проба D1 відноситься до групи швидкотужавіючих (термін початку від 15 до 45 хв.), характерними представниками якої вважаються ангідритовий і глиноземистий цемент, проба D4 – до групи надшвидкотужавіючих (термін початку менше 15 хв.), характерними представниками якої вважаються розширювальні та напружуючі цементы.

Таблиця 6.

Властивості в'язучого матеріалу

Властивості		Код проби	
		D1	D4
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		13	12
Густота, %		35,0	35,0
Терміни тужавлення, хв.	початок	15	10
	кінець	30	25
Міцність на стиск, МПа			
через 2 дні		5,6	5,0
через 7 днів		23,2	21,4
через 28 днів		40,1	38,9

Висновки 1. Використання багатотоннажних відходів промисловості – рисової лузги та паперового скопу як техногенної сировини є перспективним у масоємному виробництві мінеральних в'язучих матеріалів.

2. Аналіз комп'ютерних розрахунків та експериментів свідчать про можливість введення 64 – 71 мас. % суміші вказаних відходів у склад вихідних композицій для виготовлення цементу.

3. Відзначено можливість регулювання показників в'язучих властивостей – термінів тужавлення при варіюванні в складі сировинних сумішей кількісного співвідношення рисової лузги : скопу від 2 : 5 до 4 : 2,5.

4. За даними рентгенофазового аналізу встановлено особливості розвитку кристалічних фаз при випалі матеріалу на максимальну температуру 1400 °С із сумішей на основі техногенної сировини.

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.

Kompleksnoe razvytye syrevoi bazy promyshlennosty stroytelnykh materyalov / Udachkyn Y.B., Pashchenko A.A., Cherniak L.P., Zakharchenko P.V., Semydydtko A.S., Miasnykova E.A. – K.: Budivelnik, 1988. – 104 s.

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.

Dvorkyn L.Y., Dvorkyn O.L. Stroytelnye materyaly yz otkhodov promyshlennosty: uchebno-spravochnoe posobyе. - Rostov n/D: Fenyks. 2007. - 363 s.

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. https://www.ripublication.com/ijerd_spl/ijerdv4n4spl_08.pdf

5. Пашенко О.О., Сербін В.П., Старчевска О.О. В'язучі матеріали. – К.: Вища шк., 1995. – 440 с.
Pashchenko O.O., Serbin V.P., Starchevska O.O. Viazhuchi materialy. – K.: Vyshcha shk., 1995. – 440 s.
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. Пашенко А.А. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вязущих веществ / А.А. Пашенко, Е.А. Мясникова, Е.Р. Евсютин - К.: Вища шк. -, 1990. - 223 с.
Pashchenko A.A. Enerhosberehaiushchye y bezotkhodnye tekhnolohyy poluchenyia vyzhushchyykh veshchestv / A.A. Pashchenko, E.A. Miasnykova, E.R. Evsiutyn - K.: Vyshcha shk. -, 1990. - 223 s.
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. Gopal M. The scope for utilizing jute wastes as raw materials in various industries: A review / *Agricultural Wastes*, 1986. – Vol. 15. - Is. 2. - pp. 149-158.
12. Monte M.C. Waste management from pulp and paper production in the European Union / M.C.Monte, E.Fuente, A.Blanco, C.Negro // *Waste Management*, 2009. – Vol. 29. – Is. 1/ - pp. 293-308.
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. Баталин Б. Козлов И. Строительные материалы на основе скопа-отхода целлюлозно-бумажной промышленности // *Строительные материалы. 2004 . №1. С. 42-43*.
Batalyn B. Kozlov Y. Stroytelnye materyaly na osnove skopa - otkhoda tselliulozno-bumazhnoi promyshlennosti // *Stroytelnye materyaly. 2004 . №1. С. 42-43*.
16. Черняк Л.П. Мінеральний в'язучий матеріал із використанням відходів паперового виробництва / Л.П. Черняк, П.Г. Варшавець, Н.О. Дорогань, О.М. Шнирук // *Керамика: наука и жизнь*, 2019. - № 3 (44). – С. 16 – 22.
Cherniak L.P. Mineralnyi viazhuchy material iz vykorystanniam vidkhodiv paperovoho vyrobnytstva / L.P. Cherniak, P.H. Varshchavets, N.O. Dorohan, O.M. Shnyruk // *Keramyka: nauka y zhyzn*, 2019. - № 3 (44). – S. 16 – 22.
17. Simao L. Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives / L. Simao, D. Hotza, F. Raupp-Pereira, J. A. Labrincha, O. R. K. Montedo // *Cerâmica*, 2018. – Vol. 64.- No. 371. - pp. 443-453.
18. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О., Сорока А.С. Програмне забезпечення технології портландцементу // *Строительные материалы и изделия*. – К. – 2014. – № 1 (84). – С. 16 – 17.
Sviderskyi V.A., Cherniak L.P., Dorohan N.O., Soroka A.S. Prohramne zabezpechennia tekhnolohii portlandtsementu // *Stroytelnye materyaly y yzdelyia*. – K. – 2014. – № 1 (84). – S. 16 – 17.