

SECTION 2. CHEMICAL TECHNOLOGIES

DOI: 10.46299/ISG.2023.MONO.TECH.2.2.1

2.1 Аспекти застосування золи виносу ТЕС в технології цементу

Вступ: стан питання

Питання розширення сировинної бази виробництва силікатних матеріалів є предметом численних досліджень, при цьому наголос робиться на залученні в технологічні процеси відходів інших галузей промисловості, в тому теплоенергетики як техногенної сировини [164-166].

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.

Золу виносу отримують на теплоелектростанціях, які використовують подрібнене кам'яне вугілля. Так на більшості ТЕС збирають до 2000 т за добу.

Суху золу збирають на майданчику складування та гомогенізації, потім направляють в бункери, звідки вивозять в цистернах (автомобільних, залізницею). Для полегшення вантажно-розвантажувальних робіт при транспортуванні та складуванні золу виносу змочують водою (10-20 %). Її направляють безпосередньо споживачу, або знову в топку для повторного використання. При змочуванні більшою кількістю води (30 %) зола транспортується як рідина по трубопроводах і збирається у відстійниках.

Зола виносу утворюється при спалюванні кам'яного вугілля, являє собою чорно-сірий порошок (темніший, ніж цемент). Колір варіює залежно від використовуваного палива і відсотка недовипалу. Гранулометрія коливається в межах 1-200 мкм, в основному 50% частинок мають діаметр менше 30-40 мкм. Питома поверхня становить 2500-4000 см²/г (аналогічно цементу). Об'ємна маса у висушеному стані від 0,55 до 0,8 кг/л. Злежування в значній мірі сприяє збільшенню густини, яка в цьому випадку може досягати 0,9 кг/л. Для

порівняння зазначимо, що золи, змішані з водою, в осаді мають густину 0,9 - 1,2 кг/л.

При розгляданні в оптичний мікроскоп зольні частинки мають вигляд склоподібних кульок, окремих або згрупованих разом, гладких або покритих тріщинами, більш-менш відкритими. Трапляються також губчасті скалки неправильної форми і мікроскопічні залишкові продукти згорання вугілля.

Зола виносу складається головним чином з склоподібного кремнезему. Однак справа не стільки в хімічному складі, скільки в кількості склоподібної фази, яка і впливає головним чином на властивості матеріалу. Процес недопалювання має бути низьким, складає в цілому 4-6 %, але не більше 10 %.

Золи ТЕС є неорганічними штучними матеріалами, що мають гідравлічні властивості, і тому відносяться до числа активних мінеральних добавок. При змішуванні в тонкоподрібненому вигляді з гідратним вапном золи при затворенні водою утворюється тісто, здатне після попереднього твердіння на повітрі продовжувати тверднути і в водному середовищі.

Мінеральні добавки широко застосовують в якості часткової заміни глинистого компонента в складі сировинної суміші, а також для виробництва шлакопортландцементу та портландцементу з мінеральними добавками. Використання золи в якості глинистого компонента в сировинній суміші дозволяє збільшити продуктивність цементних печей і скоротити витрату палива на 15 – 18%, так як знижується вологість сировинної суміші і не доводиться витрачати теплоту на декарбонізацію вапняку, що міститься в золах і шлаках.

Більш високі техніко-економічні показники виробництва клінкеру досягаються при використанні сухих зол пневмовидалення. Цінним для цементної промисловості є присутність у складі золи залишків незгорілого палива, вміст якого в середньому становить близько 10%. Це означає, що при використанні 1 млн. т золи в якості сировинного компонента цементна промисловість отримає додатково 100 тис. т палива.

Деякі види золи виносу можна використовувати для підвищення глиноземного і пониження силікатного модуля сировинної суміші. Велика

реакційна здатність золи дає можливість раннього утворення рідкої фази при випалюванні клінкеру і трохи знизити температуру клінкероутворення.

У виробництві цементу зола виносу як активна мінеральна добавка повинна містити не більше: SiO_2 - 40%, SO_3 – 3 %, втрати при прокалюванні – 10 %. Золю виносу вводять, як і інші гідравлічні мінеральні добавки, в кількості не більше: в портландцемент – 20 %, в пуцолановий цемент – 55 %. Введення золи в цемент в кількості до 20 % дещо знижує його міцність в початкові терміни тверднення, на 28 добу зниження міцності мінімальне, а при тривалих термінах твердіння міцність цементів з золою стає більш високою, ніж без золи. Збільшення вмісту золи (більше 20 %) зазвичай призводить до істотного зниження характеристик міцності цементу - особливо в ранні терміни тверднення.

У складі сировинної суміші при виробництві клінкеру золою виносу замінюють глинистий і частково карбонатний компоненти, в деяких випадках така заміна покращує хіміко-мінералогічний склад клінкеру та умови його випалу. Так як зола має меншу водопотребу, ніж глини, застосування її в складі сировинної суміші дозволяє по мокрому або комбінованому способам виробництва цементу знизити вологість шламу до 33-34 %, зменшити витрату палива на 7-10 % і підвищити продуктивність обертових печей.

Зола виносу як компонент сировинної суміші портландцементного клінкеру застосовують як при мокрому, так і сухому способі виробництва. Сировинна суміш добре гранулюється, і гранули мають підвищену міцність. Також сприятливо впливають добавки золи до портландцементу в умовах гідротермальної обробки розчинів і бетонів. Підвищення дисперсності золи сприяє інтенсивності тверднення зольного портландцементу.

Найбільш часто рекомендоване дозування золи в зольному цементі є 25-30%. При цьому зола зазвичай вже досить тонкодисперсна і може не піддаватися подрібненню. Однак у багатьох випадках для підвищення гідратаційної активності склоподібних частинок потрібна деформація поверхневих шарів золи (тріщини, відколи, розколювання), що досягається при спільному подрібненні

клінкеру і золи. Встановлено, що найбільш активні частинки золи розміром 5-30мкм.

Пластичні розчини зольного цементу з піском (1:3) характеризуються зниженою водопотребою, а в затверділому стані (більше 2-3 місяців) - підвищеною густиною і міцністю. При збільшенні вмісту золи водопотреба цементу зростає, але в меншій кількості, ніж з іншими пуцолановими добавками. Характерно, що збільшення дисперсності золи не викликає підвищення водопотреби бетонних сумішей, а навпаки, спричиняє пластифікуючий вплив.

Внаслідок порівняно невеликої гідравлічної активності золи виносу застосування зольного цементу значно знижує тепловиділення в бетоні, що є істотним чинником при використанні його в масивних спорудах. Експериментально встановлено, що зола будь-якого типу підвищує сульфатостійкість розчинів і бетонів, особливо при використанні клінкеру з високим вмістом C_3A [167, 168].

Введення в цемент золи виносу зменшує його деформації при усадці під час тверднення. Цей ефект тим вище, чим менше дисперсність золи. Позитивний вплив золи встановлено при підвищеному вмісті в цементі MgO , що викликає небажані об'ємні деформації при твердненні.

Тривалість тужавлення цементу з золою виносу подовжується пропорційно її складу. Дисперсність золи має незначний вплив на строки тужавлення. Добавка золи надає більш істотний позитивний вплив на міцність цементу при розтягуванні, ніж при стиску.

Однак, враховуючи позитивний досвід застосування золи в цементній промисловості, проблема забезпечення надійності та довговічності виробів та конструкцій, виготовлених із застосування цементно-зольних в'язучих, не розв'язана в повній мірі.

Згідно ДСТУ Б В.2.7-205:2009 [169] 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 [170-174].

Золи за видом вугілля, що спалюється, підрозділяється на антрацитові (А), кам'яновугільні (КВ) та буровугільні (Б). При цьому в залежності від хімічного складу золи поділяються на кислі та основні. Перша проявляє пуцоланові властивості, друга – гідравлічні властивості.

Кислі золи складаються в основному з реакційноздатного SiO_2 з масовим вмістом не менше 25 % та Al_2O_3 , при цьому вміст оксиду кальцію не перевищує 10 %, а масова доля вільного оксиду кальцію $\text{CaO}_{\text{віль}}$ складає не більше 1 %.

Основні золи складаються із реакційноздатного CaO , SiO_2 та Al_2O_3 . Масова доля оксиду кальцію CaO складає не менше 10 %.

Золи залежно від якісних показників поділяють на 4 види:

I - для залізобетонних конструкцій і виробів з важкого і легкого бетонів;

II - для бетонних конструкцій і виробів з важкого і легкого бетонів, будівельних розчинів;

III - для виробів і конструкцій з ніздрюватого бетону;

IV - для бетонних і залізобетонних виробів і конструкцій, що працюють в особливо важких умовах (гідротехнічні споруди, дороги, аеродроми та ін.).

Зола виносу використовується як мінеральна добавка у виробництві цементу та призначена для виробництва малоклінкерного енергозберігаючого цементу з високими будівельно-технічними властивостями. Дуже важливим є застосування запропонованого технічного рішення для підвищення обсягів виробництва цементу без викиду вуглекислого газу в атмосферу. У відповідності з Кіотським протоколом проблема зниження викидів вуглекислого газу в атмосферу пов'язана з глобальним потеплінням та іншими небажаними кліматичними явищами. Цементна промисловість в цьому плані є однією з найбільш проблемних, так як при щорічному випуску вже близько 2 млрд. т цементу в атмосферу щорічно викидається близько 44 % маси CO_2 від розкладання вапняку - головного сировинного компонента для виробництва цементу, що становить зазвичай 70-75% мас., сировинної суміші. При

сьогоднішньому обсязі цементу, таким чином, в атмосферу щорічно при випалюванні клінкеру викидається близько 1 млрд. т CO₂.

Введення техногенної сировини при помелі клінкеру є найбільш ефективним і не дорогим способом зниження викидів CO₂ в атмосферу. Так, введення 50 мас.% добавок в портландцемент за запропонованим рішенням дозволить знизити викиди CO₂ в два рази, одночасно збільшуючи обсяги виробництва цементу зі збереженням його високої гідравлічної активності.

Відзначається, що золу виносу ефективно також використовувати в неавтоклавному пінобетоні з густиною 200-550 кг/м³. Введення золи ТЕС в пінобетон в кількості 20-30% підвищує її міцність на 30-40%.

Золи виносу ТЕС можна застосовувати при виготовленні як монолітних так і збірних бетонних і залізобетонних конструкцій [170]. Використання золи виносу дозволяє керувати процесами структуроутворення, регулювати рухливість і життєздатність бетонної суміші (інтервал часу до втрати рухливості) швидкість тверднення і міцність в заданому віці. Ефективність використання золи однаковою мірою залежить як від характеристик вихідних матеріалів (золи і цементу) так і від правильного підходу до вибору напрямку її використання.

Найважливішою вимогою до технології виготовлення керамзитобетонних виробів є забезпечення щільної структури (без міжзернових порожнин). Для задоволення цієї умови в керамзитобетонній суміші повинно міститися близько 40% фракції дрібніше 1,2 мм, а в піщаній фракції - до 40-50% по масі часток розміром менше 0,15 мм. Це викликає значні виробничі труднощі, так як діючі нині керамзитові заводи практично не виробляють керамзитовий пісок. Дефіцит керамзитового піску і низьку його якість призводять до того, що багато заводів як дрібний заповнювач в конструкційно- теплоізоляційному керамзитобетону застосовують звичайний важкий пісок. У цьому випадку керамзитобетон в значній мірі втрачає свої переваги: густина збільшується до 1400-1600 кг/м³, термічний опір різко падає. Одним з ефективних заповнювачів у легких бетонах служить зола ТЕС, яка може частково або повністю замінити невеликий заповнювач інших видів.

Ефективним напрямком є використання золи виносу ТЕС в шлакосилікатних бетонах, які використовують для ремонту аеродромів, доріг, мостів, а також для влаштування луго- і кислотостійких підлог у тваринницьких комплексах, цехах хімічних металургійних та інших виробництв, що працюють з агресивними середовищами. Устрій підлог може здійснюватися шляхом їх заливки або з плиток, приготованих з шлакосилікатного бетону.

Зольний в'язучий матеріал може знайти широке застосування для виготовлення будівельних конструкцій волого - повітряного та гідротермального твердіння. Даним матеріалом можна замінити цемент при виробництві товарних бетонів, будівельних розчинів і готових виробів, що випускаються будівельними комбінатами. Особливо доцільно створювати такі комбінати в безпосередній близькості від ТЕС.

Так само золу виносу ТЕС можна застосовувати як добавку до цементу, що не знижує активності матеріалу, для приготування спеціальних бетонів, виготовлення легких заповнювачів для бетонів (пористий матеріал типу керамзиту, аглопориту і т.д.), для дорожнього будівництва (наповнювач вуглеводневих в'язучих речовин , підготовка під покриття тощо), добавки до глини при виготовленні цегли, черепиці і т.д. [175].

Ефективним напрямком використання золи-виносу ТЕС з оптимальною дисперсністю є ніздрюваті бетони автоклавного тверднення. Застосування золи забезпечує високі та стабільні будівельно-технічні властивості за рахунок отримання щільного та міцного вапняно-цементно-зольного каменю, а також більш високої пуцоланової активності золи відносно кварцового піску.

Також зола виносу використовується для виготовлення штучних пористих заповнювачів; аглопоритового та зольного гравію. Аглопоритовий гравій із золи ТЕС готують методом спікання сирцевих гранул на решітці агломераційних машин. Пористі зольні наповнювачі наближаються за своїми властивостями до керамзиту, але дешевше його. На пористих зольних наповнювачах можна отримувати ефективні легкі бетони.

Один із напрямків з підвищення керамічних виробів та покращення техніко-економічних показників цегляних заводів є використання коректуючих добавок, які дозволяють зменшити витрати палива, яке вводиться в шихту. Даною добавкою може слугувати зола виносу ТЕС. Вона діє одночасно на вигораючі добавки внаслідок наявності в них коксового залишку і як опіснюючі, тобто понижуючі пластичність і повітряну усадку глин. Зола виносу, яка використовується у виробництві будівельної кераміки, повинна відповідати наступним вимогам:

- золи повинні бути легкоплавкими або середньої плавкості (температура розм'якшення відповідно до 1200 і 1400 °C).
- вміст незгорілого палива в золі не обмежується, тому що при вмісті в золі горючої частини 10 % і більш введенню в шихту технологічного палива може бути знижено;
- вміст сірки в золі (у перерахунку на SO_3) не повинно бути більше 2%, вміст карбонатних порід з розміром зерен більше 1 мм не допускається.

До суттєвих особливостей технології керамічних виробів із золою виносу ТЕС відносяться: більш рівномірний випал за рахунок рівномірно розподілених горючих тонкодисперсних залишків у золі; більш висока якість виробів, у тому числі підвищена міцність і менша щільність; менша витрата технологічного палива. З техніко-економічної точки зору добавка золи-виносу призводить до зниження витрат на виробництво виробів, скорочення витрат на сировину, зниження собівартості готової продукції. Міцність виробів при введенні золи підвищується на 15-60 % (відповідно збільшується марка виробів). Середня щільність не перевищує 1500 кг/м^3 , витрата технологічного палива знижується на 20-70 %, цикл сушіння цегли-сирцю скорочується більш ніж на 20 % [176].

У виробництві силікатної цегли зола виносу застосовується як компонент в'язучого або заповнювача, і в свою чергу слугує як кремнеземна добавка і водночас здійснює пластифікацію суміші і збільшує міцність сирцю в півтора рази. Ефективність введення золи-виносу підвищується з ростом питомої поверхні вапняно-зольного в'язучого [177].

Зола виносу ТЕС на даний момент є перспективною сировинною базою цементної промисловості. Установка для сухого золовидалення побудовані на Бурштинській, Ладижинській, Кураховській, Здолбунівській ТЕС. Доцільним є використання золи виносу не тільки як активну мінеральну добавку при помелі клінкеру, а як сировинний компонент портландцементного клінкеру, в напрямку чого проведені дослідження в цій роботі.

Вирішення проблеми потребує розробки нових низькоенергоємних технологій переробки відходів теплоенергетики, представлених золами та шлаками ТЕС, які б забезпечували максимальний ступінь їхньої утилізації та гарантували можливість отримання будівельних матеріалів, безпечних для здоров'я людини. Незважаючи на те, що зазначені відходи використовуються для виробництва в'язучих речовин та бетонів різного типу, загальний обсяг їхньої утилізації залишається досить низьким. Частка золи в таких системах зазвичай не перевищує 25...35 мас. %. Існуючі технологічні рішення утилізації відходів не враховують особливостей їхнього складу та структури, передбачають традиційні способи переробки та не реалізують повною мірою потенційні властивості сировини.

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 [178].

Експериментальна частина

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

Як карбонатні компоненти застосовували вапняк Дубовецького родовища Івано-Франківської обл. та крейду Здолбунівського родовища Рівненської обл., як кремнезем- і глиноземвмісні компоненти – глину Кривинського родовища Рівненської обл., глину спондилову Озерського родовища Київської обл., перліт Берегівського родовища Закарпатської обл. та золу виносу Бурштинської ТЕС (Івано-Франківська обл.).

Встановлено особливості хіміко-мінералогічного складу досліджуваної сировини (табл. 1).

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
зола виносу	46,12	18,00	22,17	1,78	4,03	1,46	0,21	-	2,10	1,49
крейда	0,77	0,25	0,13	-	55,0	0,25	0,08	-	-	43,49
глина кривинська	60,96	15,66	5,57	0,79	3,33	2,04	0,16	0,30	2,70	8,48
глина спондилова	53,62	8,87	3,26	0,10	14,60	2,00	1,26	0,29	2,36	13,72
перліт	72,08	12,92	1,50	0,90	0,88	0,63	-	3,76	4,33	3,0

За хімічним складом досліджувана зола виносу із вмістом, мас. %: 46,12 SiO₂ і 4,03 CaO належить до типу кремнеземних або кислих. 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.

Від кривинської глини проба золи-виносу відрізняється дещо більшим вмістом Al₂O₃ (18,0 проти 15,6 мас. %) при суттєво меншому вмісті SiO₂ та співвідношенні SiO₂ : Al₂O₃ (2,6 проти 3,9), значно більшим вмістом Fe₂O₃.

Спондилова глина відрізняється від кривинської та золи виносу підвищеним вмістом CaO, меншим вмістом оксидів алюмінію при кількісному співвідношенні SiO₂:Al₂O₃ = 6.

Хімічний склад досліджуваної проби перліту відзначається високим вмістом SiO_2 при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 6 : 1$ та лужних оксидів типу $\text{R}_2\text{O} = 8,09$ мас. %.

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини, проведений з застосуванням дифрактометра ДРОН – 3, показав, що зола виносу відзначається наявністю склофази та кристалічних фаз, головним чином - кварцу, муліту (рис. 1).

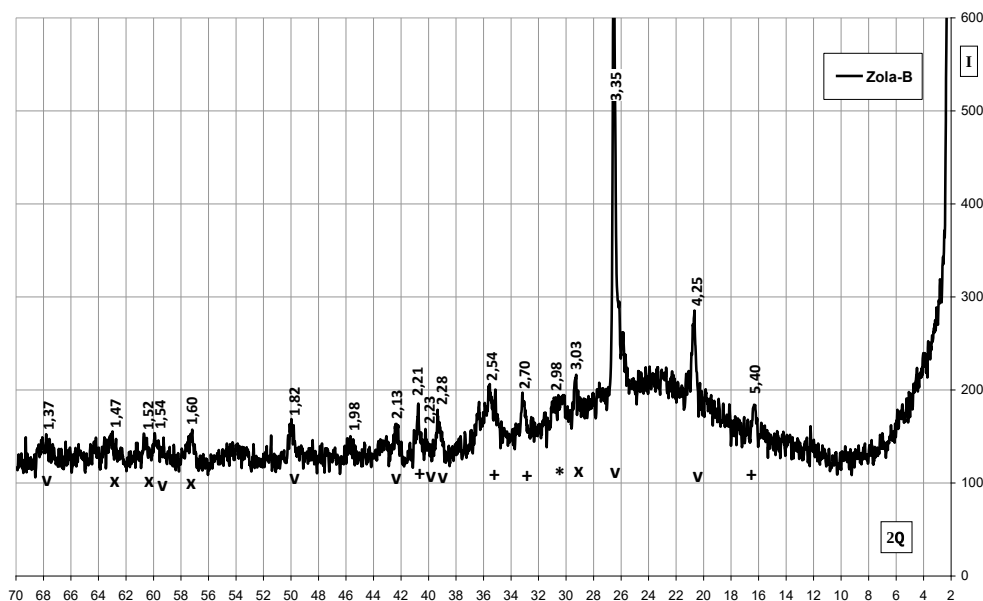


Рисунок. 1. Дифрактограма золи виносу: v-кварц, +-муліт, x-кальцит

Перліт характеризується розвинутою склофазою із кристалічними включеннями кварцу та польового шпату: кривинська та спондилова глини відносяться до групи полімінеральних, при цьому спондилова відрізняється підвищеним вмістом кальциту.

Виготовлення цементного клінкеру на основі системи вапняк-глина-зола виносу

Розрахунки та аналіз складу сировинних сумішей для виготовлення цементного клінкеру проводили з використанням створеної комп'ютерної програми «Клінкер» [179]. Це дозволило оперативно визначити раціональні співвідношення компонентів у вихідній сировинній суміші за заданими значеннями коефіцієнту насичення КН та кремнеземного n модулю.

За результатами комп'ютерних розрахунків у сумішах на основі системи вапняк –глина – зола виносу в інтервалі значень коефіцієнта насичення $KH = 0,80-0,95$ 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 KH і n .

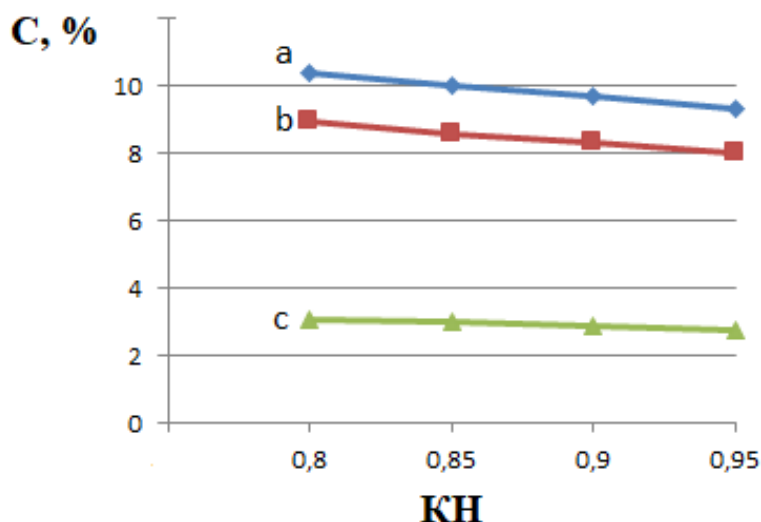


Рисунок. 2. Залежність вмісту золи виносу (C_1) в суміші на основі системи вапняк – глина від коефіцієнту насичення KH клінкеру при кремнеземному модулі $n=1,9$ (a), $n=2,0$ (b) і $n=2,5$ (c).

Для подальшого дослідження було обрано сировинну суміш 10Т, що при $KH=0,85$ відповідає рекомендованим значенням кремнеземного $n=2,0$ та глиноземного $p=1,0$ модулів характеризується вмістом 8,5 мас.% відходів теплоенергетики (табл. 3).

Таблиця 3. 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 $SiO_2 : Al_2O_3 = 3,9$, $CaO : SiO_2 = 2,9$, $CaO : Al_2O_3 = 11,3$

при вмісті оксидів заліза 3,6 % (табл. 4). Вказані особливості хімічного складу багато в чому визначають вірогідність фазових перетворень при термічній обробці суміші та властивості матеріалу після випалу.

Таблица 4. Хімічний склад сировинної суміші

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	В.п.п	Сума
10Т	14,70	3,75	3,60	42,42	0,81	0,12	34,60	100,0

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

Після випалу на максимальній температурі 1400 °С має місце повне руйнування кристалічних ґраток вказаних породоутворюючих мінералів сировинних компонентів, утворення нових кристалічних фаз та склофаз. Клінкер із суміші 10Т характеризується переважним розвитком C₂S при суттєво меншому C₃S, певним розвитком алюмо- і залізовмісних фаз, в тому числі C₂F за характерними рефlekсами 4,88, 2,05 Å.

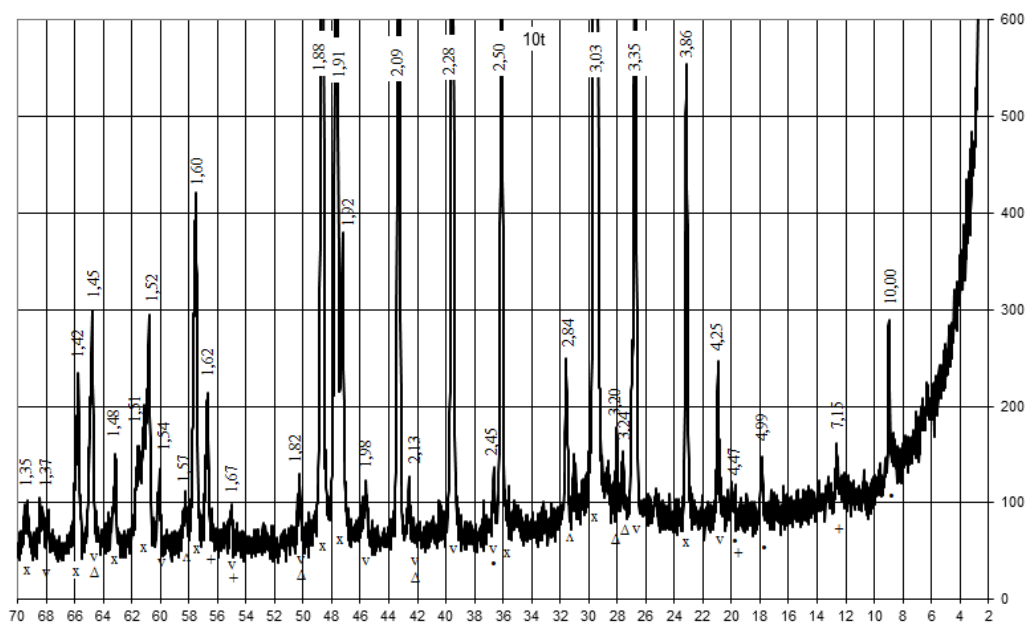


Рисунок 3. Дифрактограма проби сировинної суміші 10Т:

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

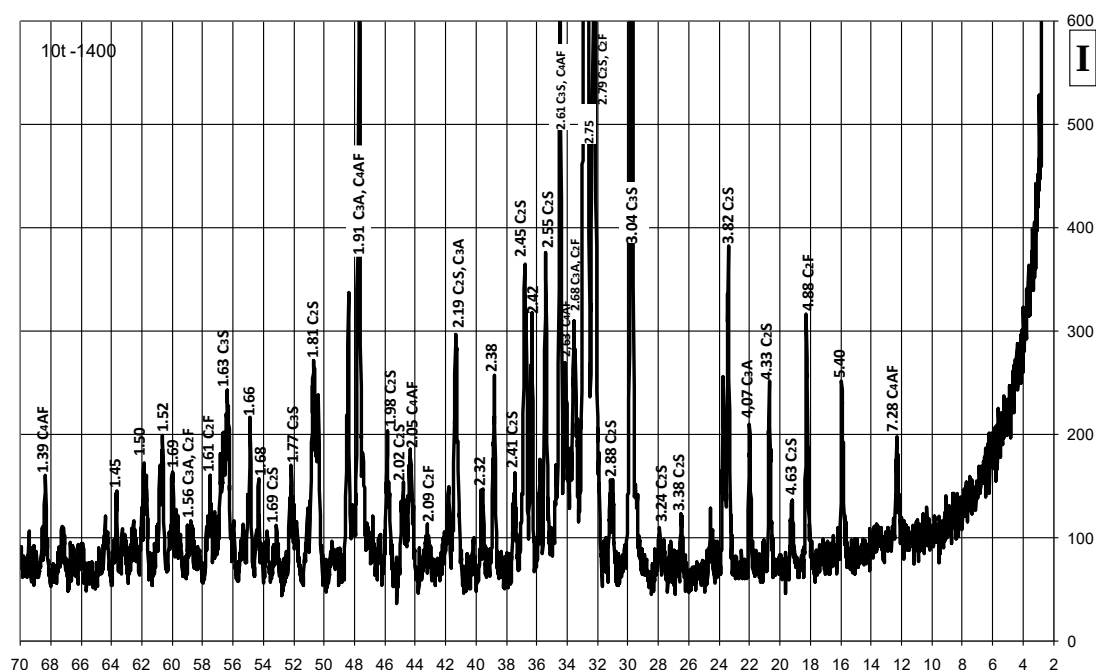


Рисунок 4. Дифрактограма проби клінкеру 10Т

За результатами технологічних тестувань після випалу на максимальну температуру 1400 °С згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 “В’яжучі мінеральні” [180] отриманий матеріал відносяться до групи середньої міцності (30-50 МПа), а за швидкістю тужавлення - до групи швидкотужавіючих (термін початку від 15 до 45 хв.), характерними представниками якої вважаються ангідритовий і глиноземистий цемент (табл. 5).

Таблица 5. Властивості цементу

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

Аналіз системи крейда – перліт – зола виносу

Для виготовлення цементного клінкеру було досліджено суміші на основі систем вапняк – перліт – зола виносу Бурштинської ТЕС. Відзнакою такої системи є застосування природної і техногенної сировини одного регіону, але різного генезису.

За результатами комп’ютерних розрахунків у сумішах на основі системи вапняк –глина – зола виносу в інтервалі значень коефіцієнта насичення

$KH = 0,80-0,95$ можливий вміст золи виносу становить від 5,3 до 14,5 мас. % (рис. 5). При цьому очевидно, що можливий вміст досліджуваних відходів зменшується із збільшенням заданих значень KH і n .

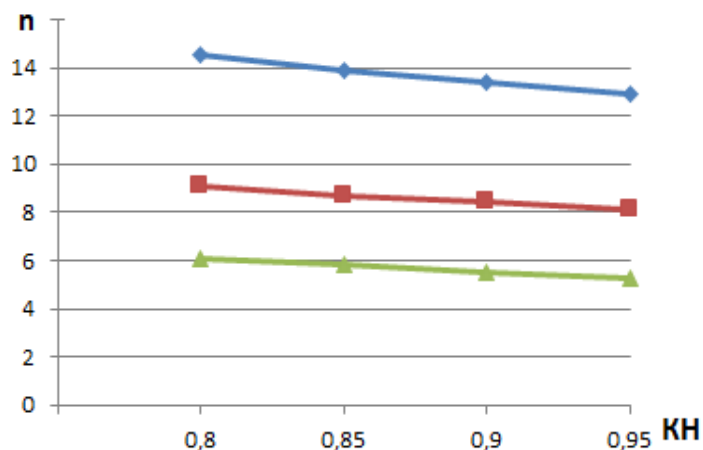


Рисунок. 5. Залежність вмісту золи виносу (C_f) в суміші на основі системи вапняк – перліт від коефіцієнту насичення KH клінкеру при кремнеземному модулі $n=1,9$ (а), $n=2,5$ (b) і $n=5,0$ (с).

Для дослідження було обрано сировинну суміш 09-2, що при вмісті 8,4 мас.% золи виносу відповідає рекомендованим для цементу характеристикам: $n=2,5$, $p=1,6$ (табл. 6).

Таблица 6. Состав исследуемых смесей

Код суміші	Крейда Зд.	Перліт	Зола виносу
09-2	79,0	12,6	8,4

Аналіз хімічного складу досліджуваних сумішей свідчать, що при кількісному співвідношенні перліту і золи виносу 1,5 : 1 проба 09-2 характеризується співвідношеннями $SiO_2 : Al_2O_3 = 4,1$, $CaO : SiO_2 = 3$, $CaO : Al_2O_3 = 12,2$ при вмісті оксидів заліза 2,3 % (табл. 7).

Таблица 7. Химический состав сырьевой смеси

Код проби	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	в.п.п
09-2	14,76	3,61	2,30	43,93	0,42	0,08	34,90

Хімічний склад клінкеру із досліджуваних сумішей корелюється з їх вихідним складом (табл. 8).

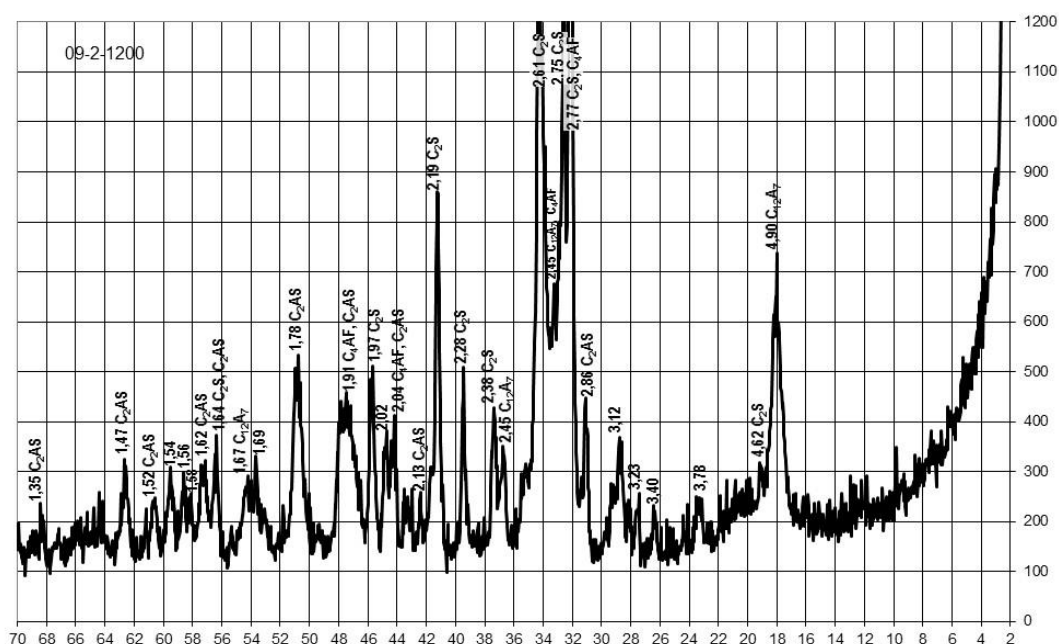
Таблиця 8. Хімічний склад клінкеру

Код проби	Вміст оксидів, мас. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
09-2	22,67	5,55	3,53	67,48	0,65	0,12

Рентгенофазовий аналіз проби 09-2 з 12,6 мас. % перліту та 8,4 мас.% золи виносу дозволив дослідити процес фазоутворення клінкеру в інтервалі максимальних температур випалу 1200 – 1400 °С (рис. 6, 7).

Встановлено, при збільшенні максимальної температури випалу від 1200 до 1400 °С матеріал відрізняється:

- щодо кристалічних фаз силікатів кальцію – утворенням C₃S (1,45, 1,49, 1,86, 2,19, 3,02 Å) та воластоніту CS (2,97 Å);
- щодо кристалічних фаз алюмосилікатів кальцію - значно меншим утворенням геленіту C₂AS (2,86, 2,41, 2,13 Å);
- щодо кристалічних фаз алюмінатів кальцію – значним утворенням C₃A (2,70 Å); при мінімізації кількості майєніту C₁₂A₇ (4,90 Å).



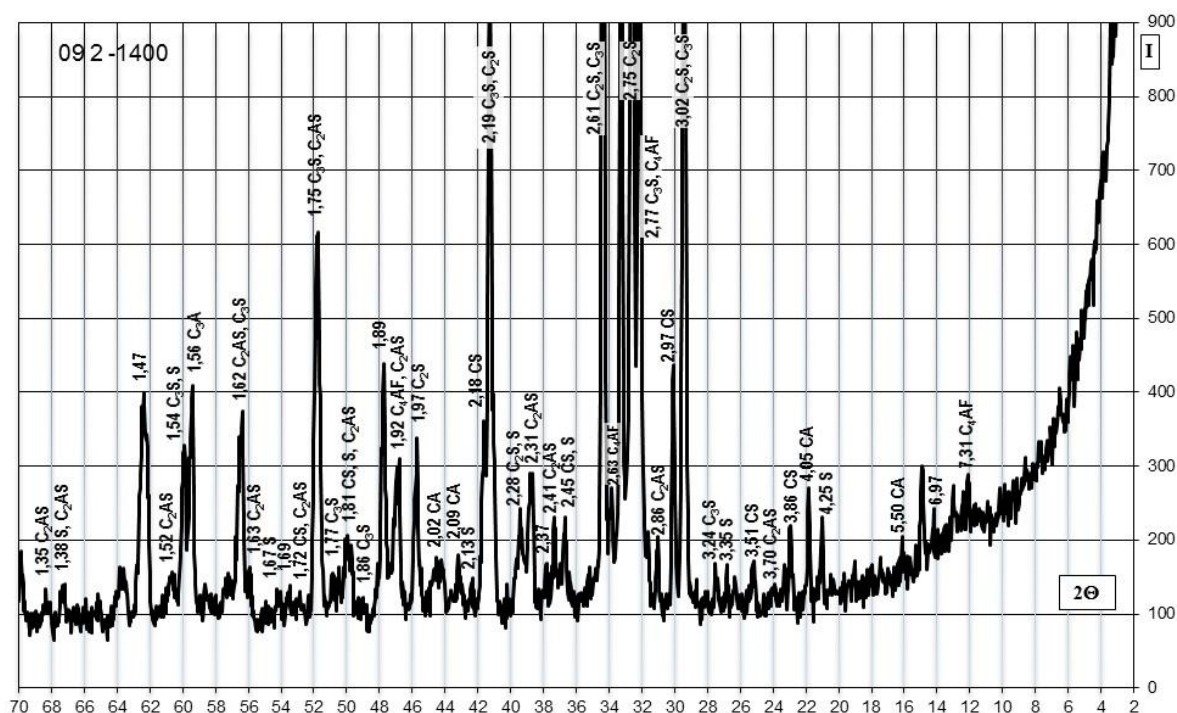


Рисунок 7. Дифрактограма проби 09-2 при випалі на 1400 °С

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 за швидкістю тужавлення після випалу на максимальну температуру 1200 °С проба 09-2 відноситься до групи надшвидкотужавіючих (термін початку до 15 хв.), характерними представниками якої вважаються розширювальний і напругаючий цемент (табл. 9).

Після випалу на максимальну температуру 1400 °С проба 09-2 відносяться до групи нормальнотужавіючих (термін початку від 45 хв. до 2 год.), характерними представниками якої вважаються портландцемент і шлакопортландцемент.

Таблиця 9. Властивості в'язучого матеріалу

Показники		Код проби та температура випалу	
		09-2	
		1200 °C	1400 °C
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		7	7
Терміни тужавлення, хв.	початок	5	90
	кінець	35	150
Міцність на стиск через 28 діб, МПа		27,4	39,2

Виготовлення мінерального в'язучого низькотемпературного випалу

Виробництво портландцементу, який широко використовується у будівельній індустрії, відзначається значною енергоємністю, пов'язаною з випалом клінкеру при максимальній температурі понад 1400 °C та тонким помелом кінцевого продукту. Це має забезпечити формування при випалі вихідної сировинної суміші певного фазового складу клінкеру, необхідну дисперсність при його помелі та високі фізико-механічні показники цементу.

Висока енергоємність портландцементу обумовлює його ринкову вартість з відповідним збільшенням собівартості матеріалів і конструкцій з використанням такого в'язучого. Звідси посилюється доцільність виготовлення в'язучого матеріалу аналогічного романцементу, технологія якого потребує суттєво менших енерговитрат, проте навіть при обмеженій марочності може знайти практичне використання [181, 182] з одночасним вирішенням питань ефективності виробництва та ресурсозбереження.

Склад сировинних сумішей для виготовлення в'язучого визначали з використанням створеної комп'ютерної програми «РоманЦемент» [183] згідно з відомими щодо гідралічного модулю романцементу в інтервалі 1,1 – 1,7.

$$HM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

На основі проведених комп'ютерних розрахунків встановлено, що у вказаному інтервалі НМ необхідні кількісні співвідношення компонентів та можливий вміст золи виносу залежать від різновиду глинистої сировини при цьому між вмістом досліджуваної техногенної сировини та значенням кремнеземного модулю існує обернено пропорційна залежність (рис. 5,6).

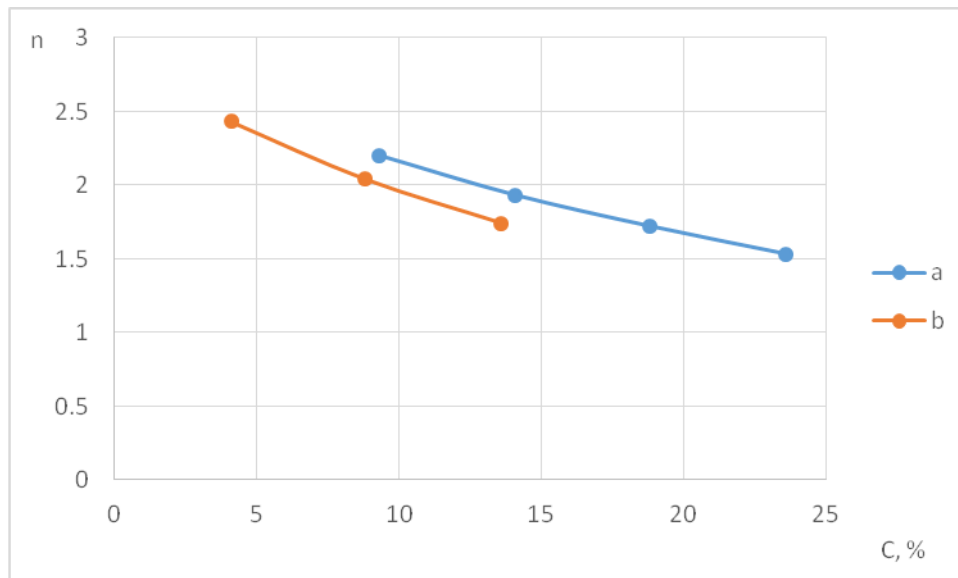


Рисунок 5. Залежність кремнеземного модуля n від концентрації золи виносу C в суміші на основі системи вапняк-глина кривинська при $НМ=1,1$ (a) і $НМ=1,7$ (b)

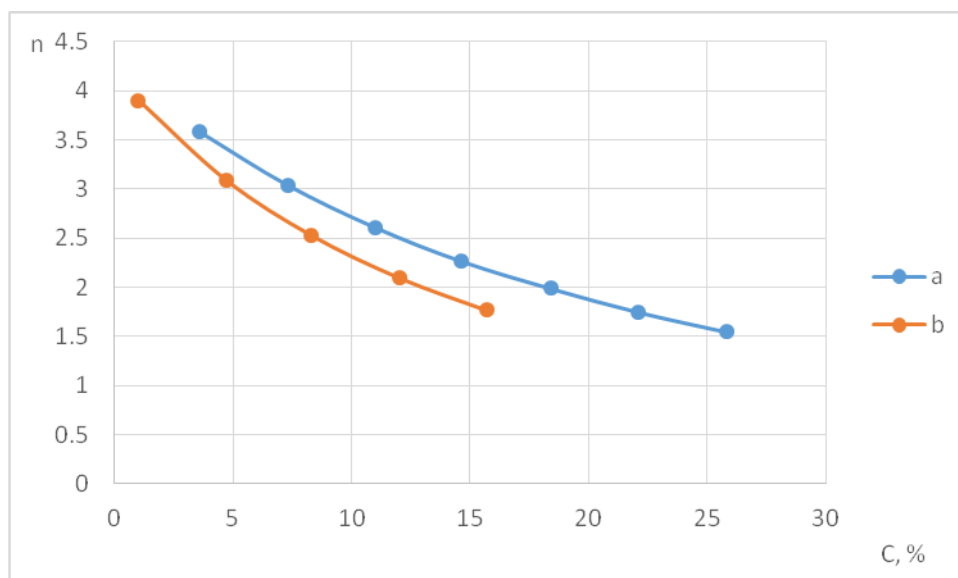


Рисунок 6. Залежність кремнеземного модуля n від концентрації золи виносу C в суміші на основі системи вапняк-глина спондилова при $НМ=1,1$ (a) і $НМ=1,7$ (b)

За результатами розрахунків при використанні кривинської глини можливий вміст золи виносу становить від 4,1 до 23,6 мас.%. Проте рекомендовані для цементу значення кремнеземного модулю ($n=1,9-3,0$) обмежуються максимальною концентрацією 14,1 мас.% при $HM=1,1$ та 8,8 мас. % при $HM=1,7$.

При використанні спондиової глини можливий вміст золи виносу становить від 1,0 до 25,8 мас. %. Проте рекомендовані для цементу значення кремнеземного модулю обмежуються інтервалом концентрації 7,3 - 18,4 мас.% при $HM=1,1$ та 4,7 - 12,0 мас.% при $HM=1,7$.

Прийняті для дослідження суміші при рівній концентрації різновидів глинистої сировини відрізняються вмістом золи виносу та відповідають рекомендованим значенням гідралічного та кремнеземного модулів (табл. 10).

Вказаним змінам різновидів і кількісного співвідношення компонентів відповідають відмінності хіміко-мінералогічного складу 3-компонентних сумішей.

Таблиця 10. Склад сировинних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %			
	Вапняк	Глина		Зола виносу
		сподилова	кривинська	
16-1	59,0	30,0	-	11,0
16-2	65,5	-	30,0	4,5

Щодо хімічного складу (табл. 11) – при незначних відмінностях у вмісті CaO та SiO_2 суміші із спондиловою глиною відрізняються від сумішей із кривинською глиною меншою кількістю Al_2O_3 (3,46-4,88 проти 4,10-5,79 мас.%) і більшим Fe_2O_3 (3,40-4,22 проти 2,93-3,50 мас.%).

Таблиця 11. Хімічний склад сумішей

Код суміші	Вміст оксидів, мас. %				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
16-1	36.16	23.78	4.88	4,22	1,09
16-2	35.81	23.28	5.79	3,50	1,05

Щодо мінералогічного складу (рис. 7,8, табл. 12) – в інтервалі заданих значень гідравлічного модулю $HM = 1,1 - 1,7$ суміші із спондиловою глиною у порівнянні із кривинською глиною при рівному вмісті кальциту відрізняються меншим вмістом каолініту, монтморилоніту, польового шпату і гідроксидів заліза при більшій кількості гідрослюди, кварцу та муліту.

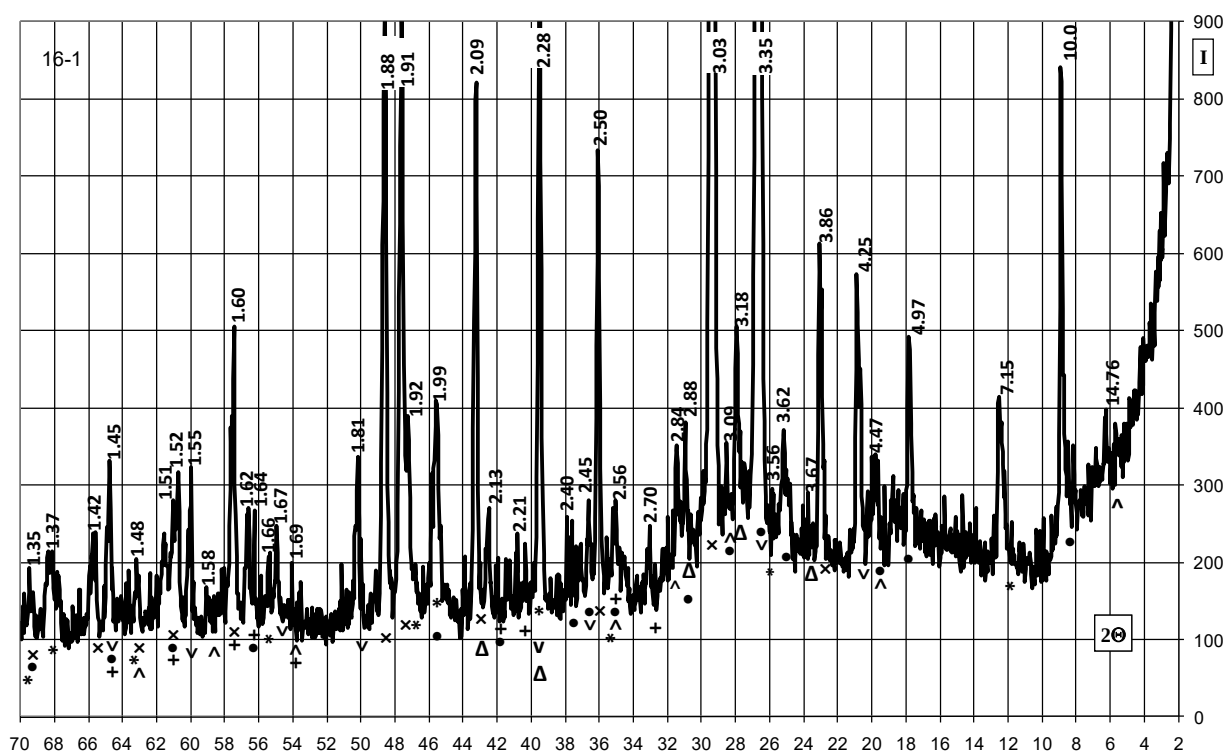


Рисунок 7. Дифрактограма сировинної суміші 16-1:

х кальцит, □ доломіт > кварц, * каолініт, • гідрослюда, Δ польовий шпат

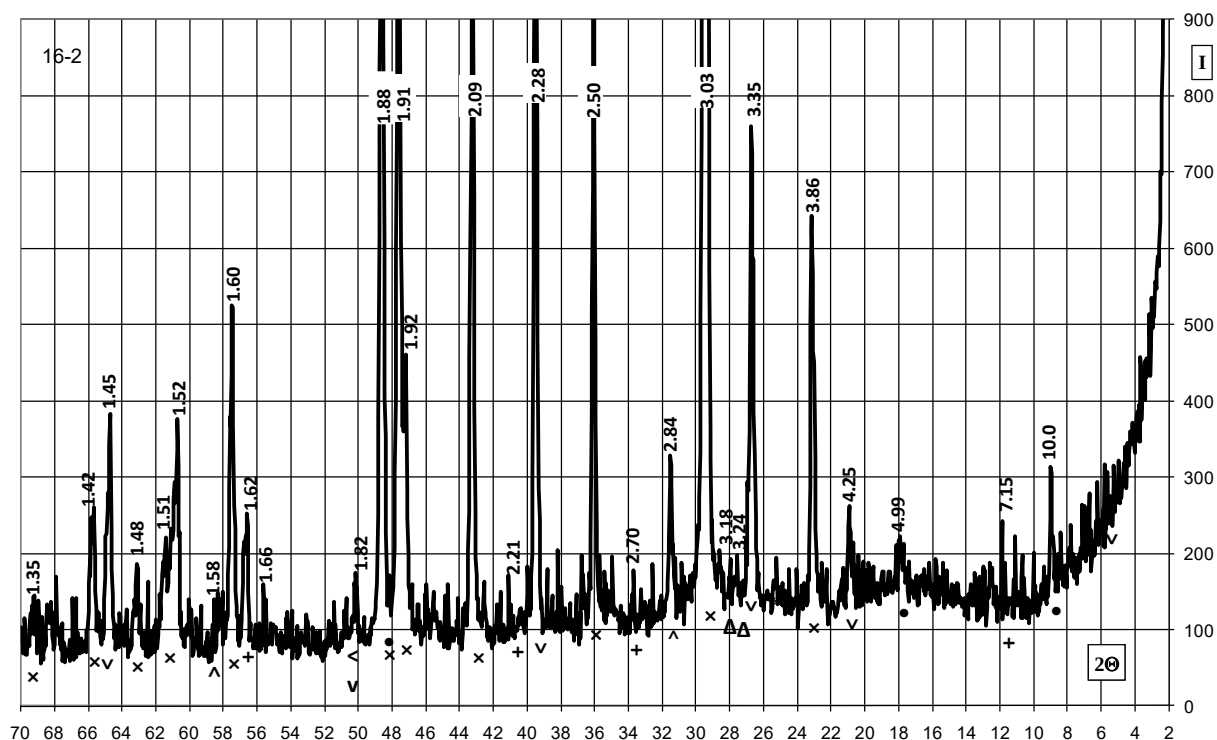


Рисунок 8. Дифрактограма сировинної суміші 16-2:

x кальцит, □ доломіт v кварц, * каолініт, ● гідрослюда, Δ польовий шпат

Таблиця 12. Мінералогічний склад сумішей

Код суміші	Вміст мінералів, мас.%							
	каль- цит	каолі- ніт	гідро- слюда	монт- морило- ніт	кварц	пол. шпат	гідро- киси заліза	муліт
16-1	63,0	0,9	5,2	6,0	15,1	0,8	1,8	2,8
16-2	62,4	3,0	3,3	9,0	12,0	3,2	2,6	1,1

Аналіз фазового складу та властивостей при випалі сумішей

Аналіз досліджуваних 3-компонентних сумішей на основі вапняку з різновидами глинистого компоненту та добавки золи-виносу показав відмінності їх фазового складу після випалу з максимальною температурою 1050 °С.

Так, проба 16-1 із спондиловою глиною характеризується (за наявності гало на дифрактограмі) відносно більшим розвитком склофази, кристалічних фаз геленіту C_2AS , C_3A , $C_{12}A_7$ (рис. 9).

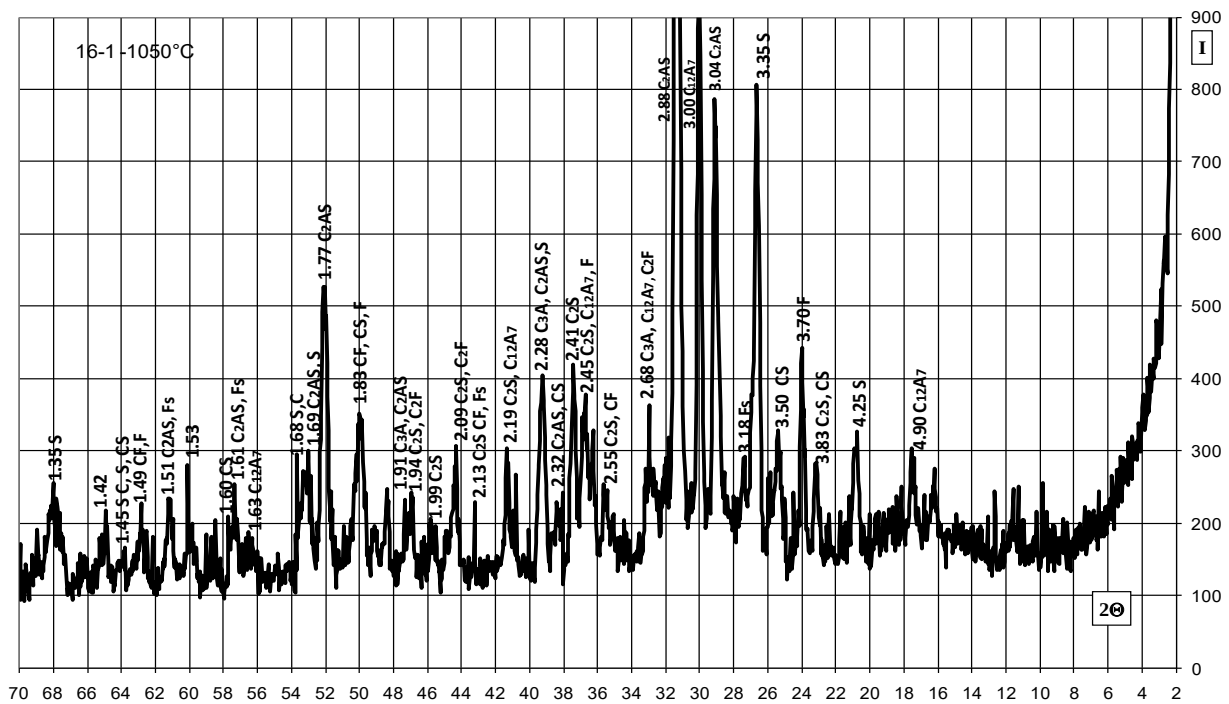


Рисунок 9. Дифрактограма матеріалу з суміші 16-1 при випалі на 1050 °С

Проба 16-2 з кривинською глиною відзначається більшим, ніж 16-1 розвитком C_2S , C_3A , $C_{12}A_7$, при меншій кількості кварцу (рис. 10).

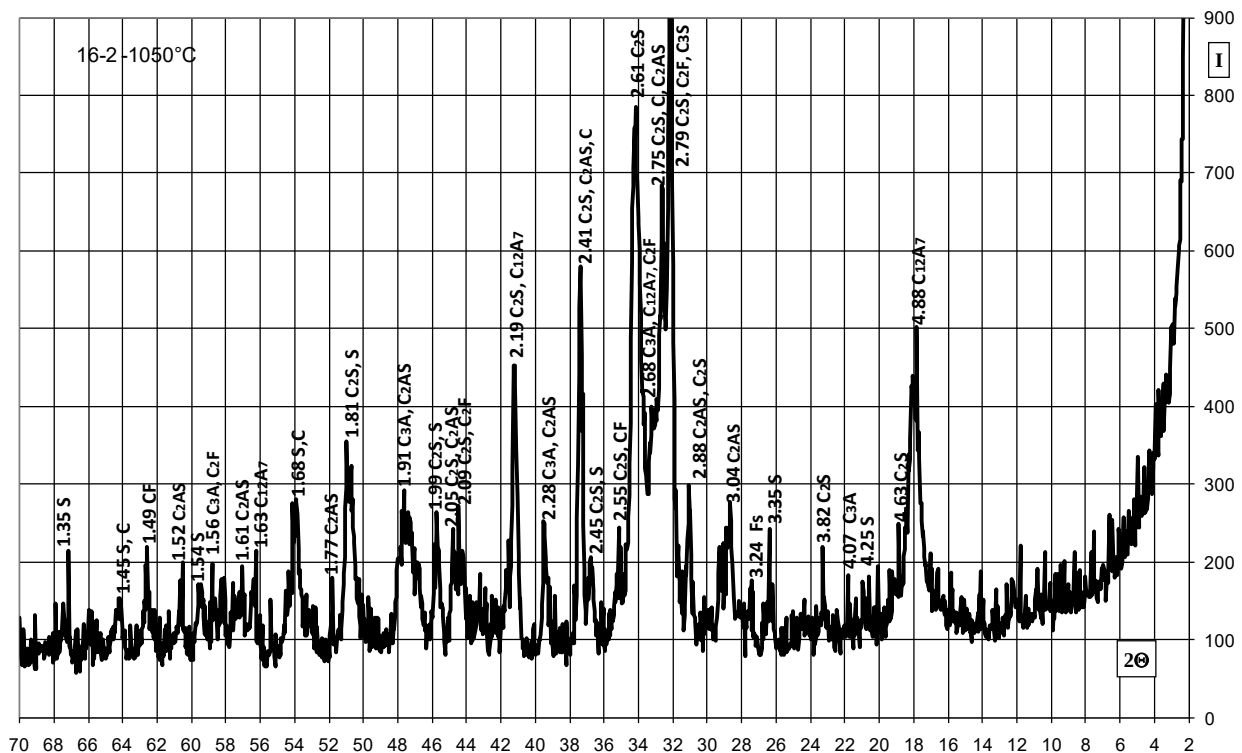


Рисунок 10. Дифрактограма матеріалу з суміші 16-2 при випалі на 1050 °С

Тестування технологічних властивостей мінерального в'язучого із застосуванням різновидів глинистого компоненту показало суттєві відмінності

(табл. 13). Так, для проб в'язучого показники початку тужавлення знаходяться в інтервалі 5-90 хв., показники кінця тужавлення – в інтервалі 25-190 хв. Для розчину показники початку тужавлення знаходяться в інтервалі 5-65 хв., показники кінця тужавлення – в інтервалі 35-110 хв.

Отримані результати тестувань розчину свідчать, що згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 за швидкістю тужавлення проба 16-1 із спондиловою глиною відноситься до групи нормальнотужавіючих (термін початку від 45 хв. до 2 год.), проба 16-2 із кривинською глиною - до групи швидкотужавіючих (термін початку від 15 до 45 хв.), проба 16-3 з каоліном КССК – до групи надшвидкотужавіючих (термін початку не пізніше 15 хв.)

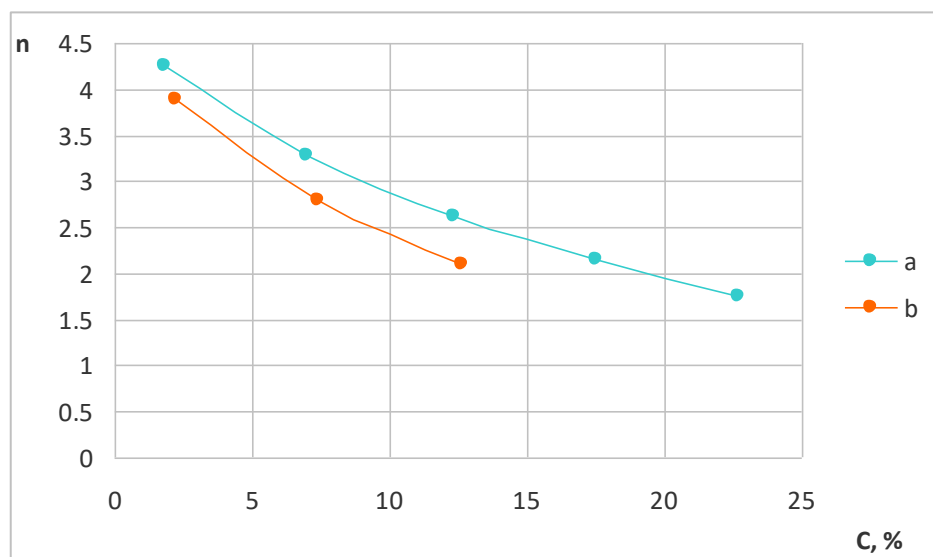
Таблиця 13. Властивості в'язучого матеріалу

Показники		Код проби	
		16-1	16-2
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		7	8
Терміни тужавлення, хв.	початок	95	40
	кінець	190	100
Міцність на стиск через 28 діб, МПа		28,9	29,2

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 за швидкістю тужавлення проба 16-1 вважається характерною для портландцементу і шлакопортландцементу, проба 16-2 – характерною для ангідритового і глиноземистого цементу.

В'язучий матеріал на основі системи вапняк-перліт-зола виносу

Результати комп'ютерних розрахунків показали, що при використанні 3-компонентних сумішей на основі системи вапняк – перліт – зола виносу можливий вміст золи виносу становить від 2 до 23 мас.% при гідравлічному модулі $HM=1.10$ та від 2 до 13 мас.% при гідравлічному модулі $HM=1.70$ (рис. 11).



Рисунк 11. Рс 5 Залежність кремнеземного модуля n від концентрації золи виносу C в суміші на основі системи вапняк-перліт при $HM=1,1$ (a) і $HM=1,7$ (b)

При цьому в інтервалі концентрацій золи виносу $C=7-18$ мас. % при $HM=1,10$ та $C=7-13$ мас. % при $HM=1,70$ в'яжучий матеріал характеризується числами кремнеземного та глиноземного модулів, що відповідають рекомендованим показникам для цементу

Визначено, що варіювання кількісним співвідношенням компонентів сировинної суміші на основі системи вапняк-перліт-зола виносу супроводжується суттєвими змінами хімічного складу (табл. 14, 15).

Таблица 14. Хімічний склад сировинних сумішей при $HM=1,1$

Вміст золи виносу, мас. %	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	В.П.П
1,8	26,78	4,65	1,64	36,40	0,58	0,07	29,88
22,7	21,22	5,83	6,25	36,62	0,77	0,12	29,19

Таблица 15. Хімічний склад сировинних сумішей при $HM=1,7$

Вміст перліту, мас. %	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	В.П.П
2,2	19,37	3,31	1,67	41,38	0,57	0,08	33,62
12,6	16,56	3,90	3,96	41,51	0,67	0,11	33,29

При заданому гідравлічному модулі $HM=1,1$ та $HM=1,7$ із можливим зростанням вмісту золи виносу має місце зменшення кількості SiO_2 та співвідношення $SiO_2 : Al_2O_3$, зменшення вмісту оксидів заліза.

Фазовий склад і властивості в'язучого матеріалу

Для дослідження особливостей фазового складу та властивостей мінерального в'язучого на основі системи вапняк – перліт – зола виносу було обрано проби 40м і 42м, склад яких після випалу має забезпечити рекомендовані значення кремнеземного модулю (n) 2,1 і 2,8 та глиноземного (p) 1,1 і 1,3 (табл. 16).

Таблиця 16. Склад сировинних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %		
	вапняк	перліт	зола виносу
40м	67,5	15,0	17,5
42м	77,6	15,0	7,4

Кількісному співвідношенню компонентів відповідають відмінності хіміко-мінералогічного складу 3-компонентних сумішей.

Аналіз хімічного складу досліджуваних сумішей свідчать, що при більшому вмісті золи виносу проба 40м відрізняється від 42м меншим вмістом оксиду кальцію, більшою кількістю оксидів кремнію, алюмінію та заліза (табл.17).

Таблиця 17. Хімічний склад сумішей

Код суміші	Вміст оксидів, мас. %				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
40м	36.57	22.61	5.53	5.10	0.72
42м	41.44	17.96	3.61	2.82	0.62

Рентгенофазовий аналіз проб показав, що при приблизно однаковому якісному складі мають певні відмінності в кількісному співвідношенні окремих фаз (рис. 12, 13).

Виявлено, що при однаковому вмісті перліту із збільшенням кількості золи виносу та проба 40м відрізняється від 42м:

- щодо кристалічних фаз силікатів кальцію - більшим утворенням воластоніту CS (2,97 Å) та C_2S (2,61 Å);

- щодо кристалічних фаз алюмосилікатів кальцію - більшим утворенням геленіту C_2AS (2,86 Å).

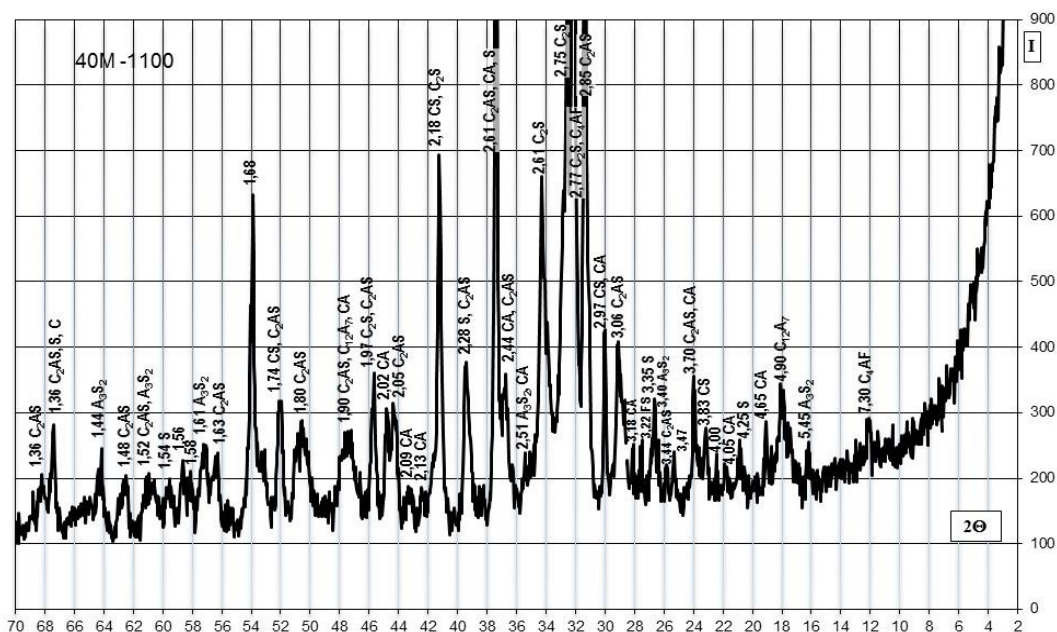


Рисунок 12. Дифрактограма проби в'яжучого 40М при випалі на 1100 °С

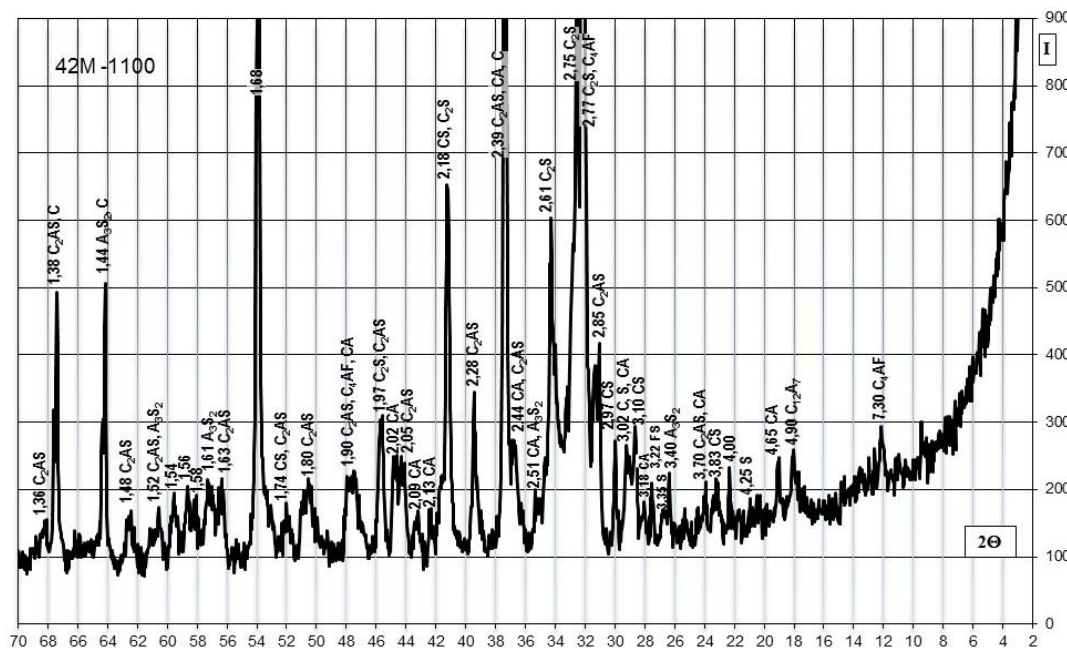


Рисунок 13. Дифрактограма проби в'яжучого 42М при випалі на 1100 °С

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 після випалу на 1100 °С за швидкістю тужавлення досліджувані проби в'яжучого на основі системи вапняк – перліт – зола виносу відносяться до групи швидкоотужавлюючих (термін початку від 15 до 45 хв.), характерними представниками якої вважаються ангідритовий та глиноземистий цементи (табл. 18).

Таблиця 18. Властивості в'язучого матеріалу

Показники		Код проби	
		40м	42м
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		7	8
Терміни тужавлення, хв.	початок	20	40
	кінець	65	70
Міцність на стиск через 28 діб, МПа		24,7	22,4

Висновки

1. Використання багатотоннажних відходів промисловості – золи виносу ТЕС як техногенної сировини є перспективним у масоємному виробництві мінеральних в'язучих матеріалів. При цьому, в тому числі для виготовлення вихідних сировинних сумішей.

2. Можлива кількість золи виносу у вихідних сировинної бази їх сумішах залежить типу мінеральних в'язучих та основної сировинної бази їх виробництва різновидів карбонатних та кремнезем глиноземистих компонентів:

- при виготовленні клінкеру можливий вміст техногенної сировини становить 2,8-10,4 мас. % при використанні системи вапняк-глина- зола виносу та 5,3-14,5 мас.% при використанні системи крейда-перліт- зола виносу;
- при виготовленні в'язучого матеріалу низькотемпературного випалу можливий вміст техногенної сировини становить 4,0-18,4 мас. % при використанні системи вапняк-глина-зола виносу та 5,3-14,5 мас. при використанні системи вапняк-глина-зола виносу та 7,0-18,0 мас. % при використанні системи вапняк-перліт-зола виносу.

3. Встановлено особливості фазоутворення при випалі досліджуваних сумішей, що залежать від хіміко-мінералогічного складу компонентів та максимальної температури випалу і проявляються у диференціації ступеню розвитку і кількісного співвідношення клінкерних фаз.