

УДК 691.542 : 666.9.022

DOI: 10.20535/iwscmm2025326702

АСПЕКТИ РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ ВИРОБНИЦТВА ЦЕМЕНТУ

Наталія ДОРОГАНЬ,

К.т.н., доц.,

КПІ імені Ігоря Сікорського

nataliyadorogan@ukr.net

Валентин СВІДЕРСЬКИЙ,

Д.т.н., проф.,

КПІ імені Ігоря Сікорського

xtkm@kpi.ua

Лев ЧЕРНЯК,

Д.т.н., проф.,

КПІ імені Ігоря Сікорського

lpchernyak@ukr.net

Олег ШНИРУК,

Асистент,

КПІ імені Ігоря Сікорського

shnyruk@gmail.com

Вікторія ПАХОМОВА,

Асистент,

КПІ імені Ігоря Сікорського

pahomovakyiv@gmail.com

***Анотація.** У доповіді показано можливість розширення сировинної бази виробництва цементного клінкеру при зменшенні витрат карбонатних і глинистих природних матеріалів. Методика досліджень поєднує застосування аналізу комп'ютерних розрахунків сировинних композицій з хімічним, рентгенофазовим аналізом та технологічними тестуваннями згідно діючих стандартів. Проведено аналіз складів сировинних сумішей на основі системи крейда-відходи виробництва паперу (скоп)-відсіву видобутку перліту з варіюванням кількісного співвідношення компонентів при заданих характеристиках продукту випалу. Визначено склади сумішей з введенням 16 – 36 мас.% скопу. Показано особливості фазоутворення цементного клінкеру в інтервалі максимальних температур випалу 1200-1400 °С та показників властивостей цементу. Визначена можливість регулювання термінів тужавлення при варіюванні вмісту скопу та кількісного співвідношення компонентів вихідної сировинної суміші.*

Ключові слова: *властивості, клінкер, скоп, суміш сировинна, склад для випалу, фазоутворення, цемент.*

Вступ – стан питання

Розширення сировинної бази виробництва силікатних матеріалів та композитів із застосуванням відходів інших галузей промисловості є актуальною задачею, що комплексно вирішує питання хімічної технології, ресурсозбереження та охорони довкілля [1,2]. У значному ступені це стосується ресурсоемного виробництва цементу [3].

Відома значна кількість досліджень та розробок в цьому напрямку. Так, у виробництві цементу і бетону використовуються відходи інших галузей промисловості, у найбільшій кількості доменний шлак як замітник частини клінкеру при помелі. До складу сировинних сумішей - для виготовлення клінкеру вводять незначну кількість (1,5-5,0 мас. %) залізовмісних відходів промисловості як флюсуючі добавки.

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 привертає увагу скоп, що утворюється в сучасному виробництві паперу та картону [4,5]. Скоп являє собою суміш целюлозних волокон, дисперсних органічних і неорганічних речовин. Хіміко-мінералогічний склад та теплотвірна здатність скопу визначили напрямки досліджень і розробок по його утилізації в енергетичному та агропромисловому комплексах, для виготовлення будівельних матеріалів [6-9]. 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, що отримують шляхом випалу при температурі ≥ 1150 °С.

Подана робота присвячена розвитку технологічних засад використання скопу як техногенної сировини для виготовлення цементного клінкеру.

Характеристика об'єктів та методів дослідження

Об'єктом дослідження стали сировинні суміші для виготовлення цементного клінкеру на основі силікатної системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. При цьому було застосовано:

- крейду Здолбунівського родовища Рівненської обл.;
- перліт Берегівського родовища Закарпатської обл.;
- скоп – відходи виробництва паперу ПрАТ «Київський картонно-паперовий комбінат» [10].

За хімічним складом (табл. 1) проби досліджуваної сировини характеризуються рядами:

- за вмістом CaO - крейда > скоп > перліт;
- за вмістом SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 - перліт > скоп > крейда.

Таблиця 1. Хімічний склад сировини

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	в.п.п
крейда	0,77	0,25	0,13	-	55,0	0,25	0,08	-	-	43,49
перліт	72,08	12,92	1,50	0,90	0,88	0,63	-	3,76	4,33	3,0
скоп	10,23	7,80	0,56	0,27	25,77	1,27	0,20	0,33	0,17	50,41

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини показав:

- основним породоутворюючим мінералом здолбунівської крейди є кальцит (97,6 мас.%) з домішками доломіту (1,2 мас.%), кварцу та каолініту – відповідно 0,5 і 0,6 мас.%;
- перліт характеризується розвиненою склофазою із кристалічними включеннями кварцу та польового шпату;
- скоп характеризується розвитком кристалічних фаз кальциту, каолініту, кварцу із включеннями польового шпату (рис. 1).

В роботі використовували сполучення сучасних фізико-хімічних методів аналізу із стандартизованими тестуваннями властивостей сировини та в'язучих речовин [11-13].

Рентгенофазовий аналіз (порошкові препарати) за допомогою дифрактометру ДРОН-3М (випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ 1-2, напруга 40 kV, струм 20 mA, швидкість 2 град/хв.).

Відповідно до сучасної технології в'яжучих сировинні суміші визначеного складу готували шляхом дозування компонентів по масі, змішування та гомогенізації при помелі у кульовому млині, випалу і помелу кінцевого продукту.

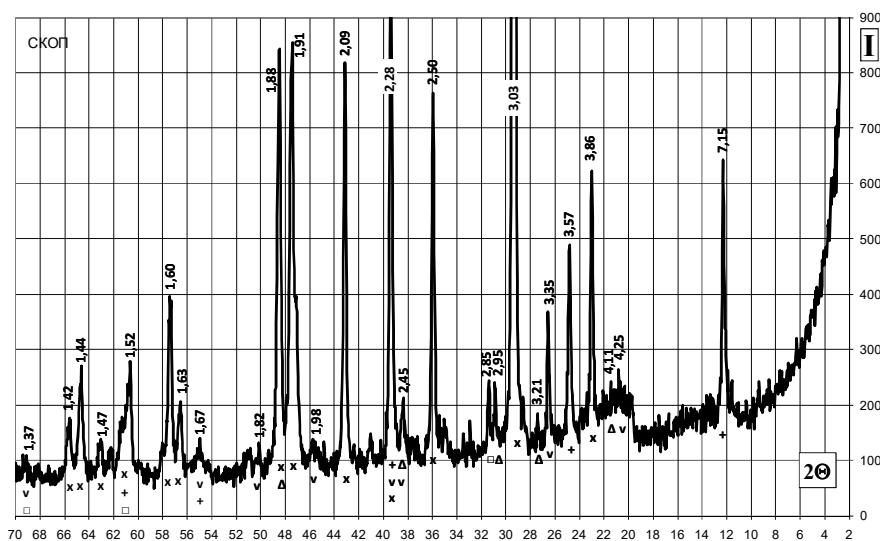


Рис. 1. Дифрактограма проби скопу: + каолінит, x кальцит, v кварц, Δ польовий шпат

Всі зразки дослідних сумішей, показники яких порівнювали, сушили та випалювали разом, аби виключити можливість різниці в ступеню термічної обробки.

Аналіз системи крейда – скоп - перліт

За результатами комп'ютерних розрахунків з використанням створеної програми «Клінкер» [14] встановлено, що в системи крейда–скоп–перліт можливий вміст відходів паперового виробництва в сировинній суміші для виготовлення цементного клінкеру в інтервалі значень $\text{KH}=0,80\text{-}0,95$ становить від 15,7 до 53,3 мас. % (рис. 2).

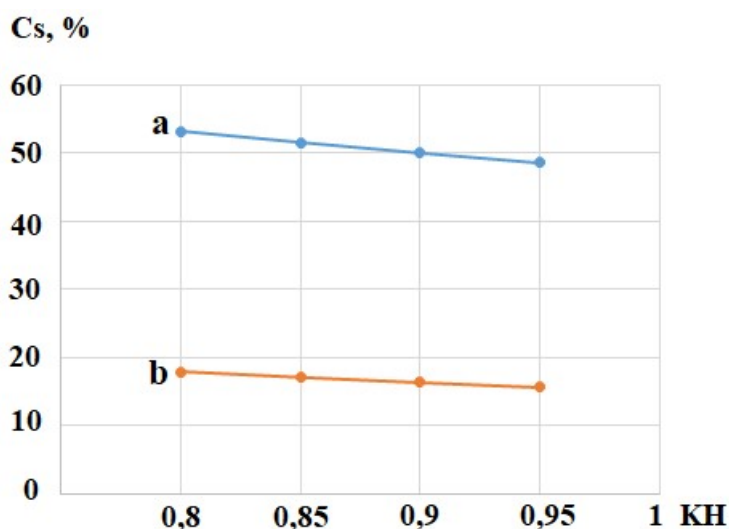


Рис. 2. Залежність вмісту скопу (Cs) в суміші на основі системи крейда - перліт від коефіцієнту насичення КН клінкеру при кремнеземному модулі $n=2,0$ (а) і $n=3,5$ (б)

При коефіцієнті насичення $КН = 0,90$ в інтервалі значень кремнеземного модуля $n=2,0-3,5$ можливий вміст скопу становить від 16,3 до 50,1 мас. %. При цьому в'язучий матеріал має підвищений глиноземний модуль $p = 8,4-11,1$.

Для дослідження було обрано сировинні суміші 09-3 і 09-6, що відрізняються вмістом скопу та кількісним співвідношенням компонентів (табл. 2). Вказані склади порівнювали з відомим виробничим Вк.

Таблиця 2 – Склад сировинних сумішей

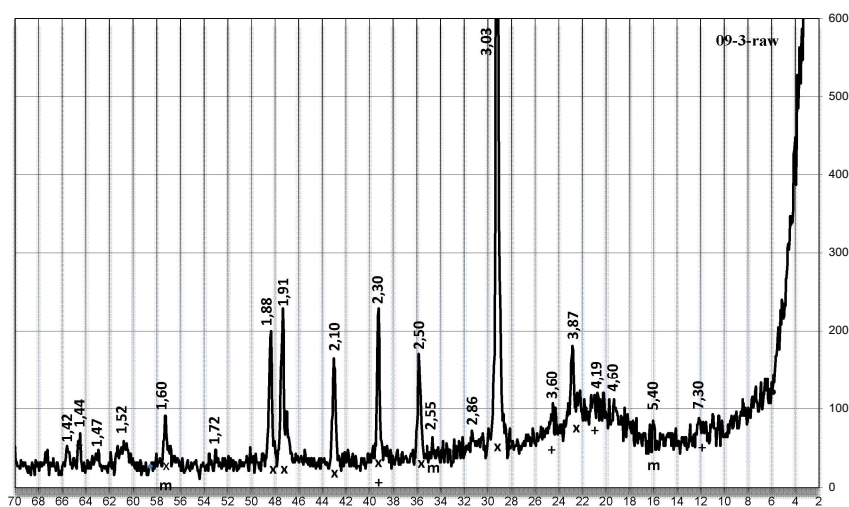
Код проби	Вміст компонентів, мас. %				
	крейда здовбунівська	глина кривинська	скоп	перліт	червоний шлам
Вк	77,2	21,1	-	-	1,7
09-3	53,3	-	36,3	10,4	-
09-6	68,5	-	16,3	15,2	-

Вочевидь за хімічним складом серед досліджуваних сумішей найбільш відрізняється проба 09-3, що при введенні 36,3 мас. % скопу та кількісному співвідношенні перліту і скопу 1 : 3,5 характеризується співвідношеннями $SiO_2 : Al_2O_3 = 2,6$, $CaO : SiO_2 = 3,1$, $CaO : Al_2O_3 = 8,7$ при вмісті оксидів заліза 0,45 % (табл. 3).

Таблиця 3 Хімічний склад сировинних сумішей

Код проби	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	В.П.П
Вк	14,14	3,93	2,21	43,32	0,64	0,10	35,66
09-3	12,49	4,54	0,45	39,13	0,68	0,23	42,48
09-6	14,29	3,65	0,43	42,20	0,48	0,13	38,82

Наведеним даним речовинного та хімічного складу суміші 09-3 відповідає композиція породоутворюючих мінералів кальцит – каолініт - муліт (рис. 3).


Рис. 3. Дифрактограма сировинної суміші 09-3: х кальцит, + каолініт, m муліт

Хімічний склад клінкеру із досліджуваних сумішей корелюється з їх вихідним складом (табл. 4).

Таблиця 4 Хімічний склад клінкеру

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Вк	21,98	6,11	3,43	67,33	0,99	0,16
09-3	21,71	7,90	0,78	68,03	1,18	0,40
09-6	23,36	5,96	0,71	68,97	0,79	0,21

Вказані особливості речовинного та хіміко-мінералогічного складу досліджуваних сумішей визначають відмінності характеристик та фазового складу цементного клінкеру.

Так, у випадку сумішей на основі системи крейда – скоп – перліт проба 09-6 прогнозно характеризується превалюючим утворенням C₃S при співвідношенні C₃S : C₂S = 3,1 (табл. 5). У випадку проби 09-3 прогнозується більший розвиток фази C₃A.

Рентгенофазовий аналіз проби 09-3 з 10,4 мас. % перліту та 36,3 мас. % скопу дозволив дослідити процес фазоутворення клінкеру в інтервалі максимальних температур випалу 1200 – 1400 °С (рис. 4, 5).

Таблиця 5 Характеристики та фазовий склад клінкеру

Код проби	Характеристики клінкеру			Вміст кристалічних фаз, %			
	КН	n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Вк	0,91	2,30	1,78	58,2	16,33	14,29	10,43
09-3	0,90	2,50	10,13	57,17	18,48	19,61	2,35
09-6	0,90	3,51	8,39	61,52	19,89	14,59	2,14

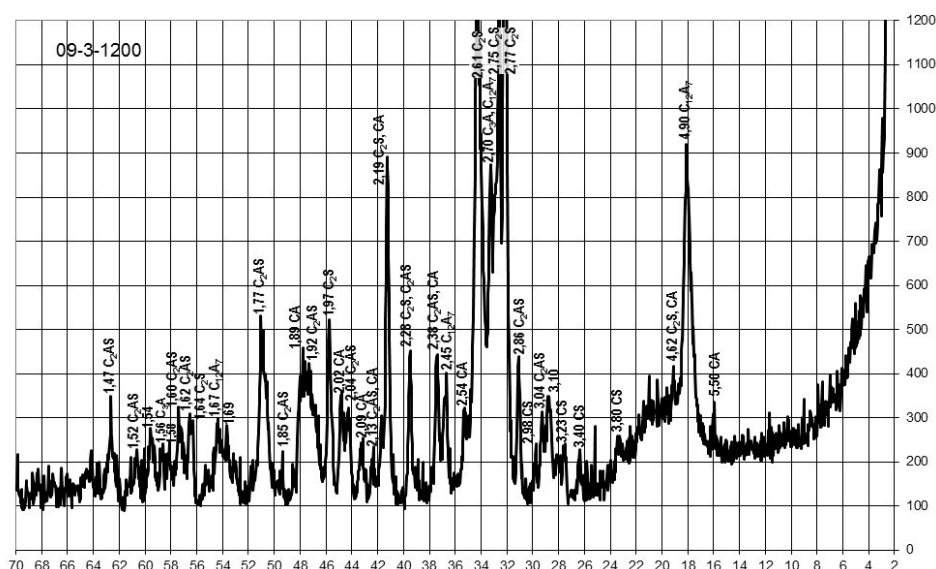


Рис. 4. Дифрактограма проби 09-3 (1200 °С)

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

- щодо кристалічних фаз силікатів кальцію – утворенням C₃S (1,63, 2,19, 3,02 Å) та інтенсифікацією розвитку воластоніту CS (2,97 Å);
- щодо кристалічних фаз алюмосилікатів кальцію - значно меншим утворенням геленіту C₂AS (2,86, 1,92, 1,77 Å);
- щодо кристалічних фаз алюмінатів кальцію – значним утворенням C₃A (2,70 Å); при зменшенні кількості СА (2,54, 5,50 Å) та майєніту C₁₂A₇ (4,90 Å);

- більшою кількістю кристалічного кварцу (3,35, 4,25 Å).

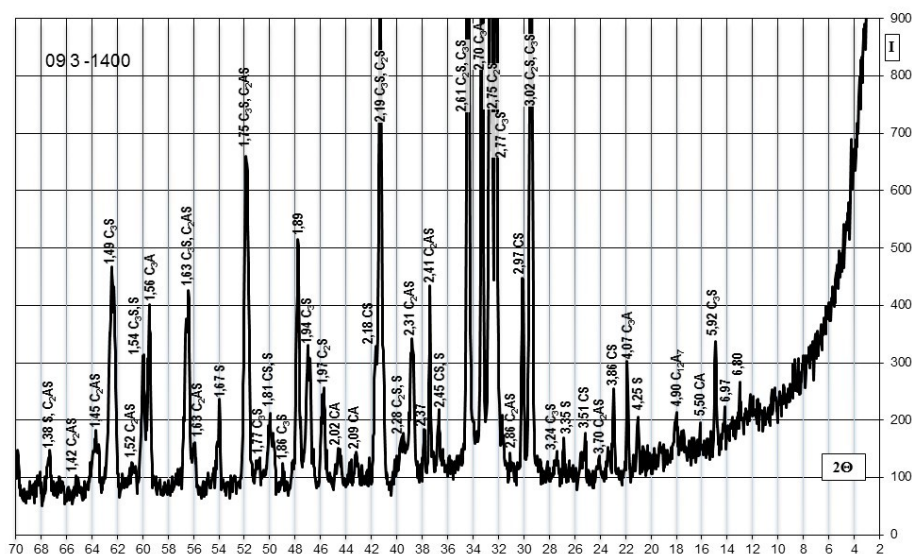


Рис. 5. Дифрактограма проби 09-3 (1400 °С)

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 [15] за швидкістю тузавлення після випалу на максимальну температуру 1200 °С проба 09-3 відноситься до групи швидкотузавлюючих (термін початку від 15 до 45 хв.), характерними представниками якої вважаються ангідритовий і глиноземистий цемент (табл. 6).

Таблиця 6 Властивості цементу

		Вк	09-3	
Максимальна температура випалу, °С		1400	1200	1400
Тонина помелу, залишок на ситі 008, мас.%		14	13	14
Термін тузавлення, хв	початок	30	15	60
	кінець	115	240	75
Міцність на стиск через 28 діб, МПа		29,0	26,9	38,7

При підвищенні максимальної температури випалу до 1400 °С цемент з проби 09-3 відноситься до групи нормальнотузавлюючих (термін початку від 45

до 120 хв.), характерними представниками якої вважаються портландцемент і шлакопортландцемент.

ВИСНОВКИ

1. Перспективний розвиток сировинної бази виробництва цементу передбачає зменшення об'ємів використання природної сировини, родовища якої відносять до вичерпних і невідновлювальних ресурсів. В цьому зв'язку підвищується актуальність інноваційних рішень по створенню нових сировинних сумішей із використання багатотоннажних відходів різних галузей господарства, в тому числі скопу від виробництва паперу і картону.

2. Доцільність використання скопу як техногенної сировини в технології цементу визначається особливостями хіміко-мінералогічного складу - наявністю повного комплексу оксидів, необхідних для утворення при випалі заданого фазового складу та можливістю інтенсифікації спікання.

3. Ефективність практичного використання скопу на основі наведених розробок визначається:

- з позицій технології - можливістю регулювання термінів тужавлення при варіюванні кількості відходів у складі вихідних сировинних сумішей;
- з позицій ресурсозбереження – збільшенням об'ємів утилізації багатотоннажних відходів промисловості.

Список літератури:

1. Удачкин, И., Пащенко, А., & Черняк, Л. (1988). Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов. Будівельник, 104 с.
2. Моссур П.М., Негода С.В. (2007). Техногенное минеральное сырье и его использование в Украине, ГИАБ . № 6. С.299-307.
3. Пащенко А.А., Мясникова Е.А., Евсютин Е.Р. (1990). Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих, Вища шк., 223 с.
4. Monte M.C., Fuente E., Blanco A., Negro C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union, Vol. 29. Is. 1, pp. 293-308.
5. Simao L., Hotza D., Raupp-Pereira F., Labrincha J. A., Montedo O. R. K. (2018). Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives, Cerâmica, Vol. 64, No. 371, pp. 443-453.

6. Gopal M. (1986). The scope for utilizing jute wastes as raw materials in various industries: A review, *Agricultural Wastes*, Vol. 15, Is. 2, pp. 149-158.
7. Кирсанов А. С. (2002) Утилизация отходов бумажной промышленности в производстве гранулированных теплоизоляционных материалов : автореф. дис. на соискание научн, ступени канд. техн. наук : спец. 03.00.16 «Экология», 20 с.
8. Баталии Б., Козлов И. (2004). Строительные материалы на основе скопа - отхода целлюлозно-бумажной промышленности, *Строительные материалы*, №1, С. 42-43.
9. Ширинкина Е. С., Айтжанова У. М. (2016). Переработка скопа, образующегося в технологическом процессе картонно-бумажного производства, *European science*, № 2(12),. с. 13-16.
10. Тахтуев Б. Г. (2005). Переработка отходов картонно-бумажных производств, Тезисы 2-й Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов», Харьков, с. 224.
11. Свідерський . В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О., Сікорський О.О. (2024). Методи дослідження складу та структури композитів та сировинних матеріалів: навч. посіб. КПІ ім. Ігоря Сікорського, 165 с.
12. Брагіна Л.Л., Корогодська А.М., Пітак О.Я. та ін (2012). Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посібник у 2-х ч. Ч.1. Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних, за ред. М.І. Рищенко. Підручник НТУ «ХПІ», 332 с.
13. Taylor W. Purves. (2017). *Practical Cement Testing*, Forgotten Books, 334 p.
14. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О., Сорока А.С. (2014). Програмне забезпечення технології портландцементу, *Строительные материалы и изделия*, № 1 (84), С. 16-17.
15. ДСТУ Б В.2.7-91-99. В'язучі мінеральні. Класифікація. – Введ. 01.03.1999. – К.: Держбуд України, 1999. – 26 с.

References:

1. Udachkyn, Y., Pashchenko, A., & Cherniak, L. (1988). Kompleksnoe razvitye syrevoi bazy promyshlennosty stroytelnykh materyalov. *Budivelnik*, 104 s.
2. Mossur P.M., Nehoda S.V. (2007). Tekhnohennoe myneralnoe syre y cho yspolzovanye v Ukrainyе, *НУАВ* . № 6. S.299-307.
3. Pashchenko A.A., Miasnykova E.A., Evsiutyn E.R. (1990). Enerhosberehaiushchye y bezotkhodnye tekhnolohyy poluchenyia viazhushchykh, *Vyshcha shk.*, 223 s.
4. Monte M.C., Fuente E., Blanco A., Negro C. (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union, Vol. 29. Is. 1, pp. 293-308.
5. Simao L., Hotza D., Raupp-Pereira F., Labrincha J. A., Montedo O. R. K. (2018). Wastes from pulp and paper mills - a review of generation and recycling alternatives, *Cerâmica*, Vol. 64, No. 371, pp. 443-453.
6. Gopal M. (1986). The scope for utilizing jute wastes as raw materials in various industries: A review, *Agricultural Wastes*, Vol. 15, Is. 2, pp. 149-158.
7. Kyrсанov A. S. (2002) Utylyzatsiya otkhodov bumazhnoi promyshlennosty v proyzvodstve hranulyrovannykh teployzolyatsyonnykh materyalov : avtoref. dys. na soyskanye nauchn, stupeny kand. tekhn. nauk : spets. 03.00.16 «Эkolohyia», 20 s.
8. Batalyy B., Kozlov Y. (2004). Stroytelnye materyaly na osnove skopa - otkhoda tselliulozno-bumazhnoi promyshlennosty, *Stroytelnye materyaly*, №1, С. 42-43.
9. Shyrynkyna E. S., Aitzhanova U. M. (2016). Pererabotka skopa, obrazuiushchehosia v tekhnolohycheskom protsesse kartonno-bumazhnoho proyzvodstva, *European science*, № 2(12),. s. 13-16.
10. Takhtuev B. H. (2005). Pererabotka otkhodov kartonno-bumazhnykh proyzodstv, Tezysy 2-y Mezhdunarodnoi konferentsyy «Sotrudnychestvo dlia resheniya problemy otkhodov», *Kharkov*, s. 224.

11. Sviderskyi V.A., Cherniak L.P., Dorohan N.O., Sikorskyi O.O. (2024). Metody doslidzhennia skladu ta struktury kompozytiv ta syrovynnykh materialiv: navch. posib. KPI im. Ihoria Sikorskoho, 165 s.
12. Brahina L.L., Korohodska A.M., Pitak O.Ia. ta in (2012). Khimichna tekhnolohiia tuhoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv u prykladakh i zadachakh: navch. posibnyk u 2-kh ch. Ch.1. Tekhnolohichni rozrakhunky v khimichnykh tekhnolohiiakh tuhoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh, za red. M.I. Ryshchenka. Pidruchnyk NTU «KhPY», 332 s.
13. Taylor W. Purves. (2017). Practical Cement Testing, Forgotten Books, 334 p.
14. Sviderskyi V.A., Cherniak L.P., Dorohan N.O., Soroka A.S. (2014). Prohramne zabezpechennia tekhnolohii portlandtsementu, Stroytelnye materyaly y yzdelyia, № 1 (84), S. 16-17.
15. DSTU B V.2.7-91-99. Viazhuchi mineralni. Klasyfikatsiia. – Vved. 01.03.1999. – K.: Derzhbud Ukrainy, 1999. – 26 s.

ASPECTS OF EXPANDING THE RAW MATERIAL BASE FOR CEMENT PRODUCTION

Nataliya DOROGAN

PhD,

Valentyn SVIDERSKYI

Doctor of Technical Sciences,

Lev CHERNYAK

Doctor of Technical Sciences,

Oleg SHNYRUK

Assistant,

Viktoriya PAHOMOVA

Assistant,

Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract. *The report shows the possibility of expanding the raw material base for cement clinker production while reducing the consumption of carbonate and clayey natural materials. The research methodology combines the use of computer-based analysis of raw material compositions with chemical, X-ray phase analysis, and technological testing according to current standards. The composition of raw material mixtures is analyzed based on the chalk-waste from papkru production-screening from perlite extraction system with varying the quantitative ratio of components at given characteristics of the firing product. The compositions of mixtures with the introduction of 16–36 wt.% of osmium were determined. The features of the phase formation of cement clinker in the range of maximum firing temperatures of 1200–1400 °C and the properties of cement were shown. The possibility of regulating the setting time by varying the content of osmium and the quantitative ratio of the components of the initial raw material mixture has been determined.*

Key words: *properties, clinker, scopus, raw material mixture, firing composition, phase formation, cement.*