

М. П. Петрук¹, Х. С. Соболев², О. І. Козій¹, Н. М. Витрикуш¹, О. М. Вахула¹
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра цивільної безпеки¹, кафедра автомобільних доріг та мостів²
petrukmp@ukr.net

ТЕРМІЧНЕ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ ТА ВИКОРИСТАННЯ ШЛАКУ СМІТТЄСПАЛЮВАННЯ У ВИРОБНИЦТВІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ЦЕМЕНТІВ

<https://doi.org/>

Досліджено властивості шлаків, які утворюються під час спалювання твердих побутових відходів. Встановлено можливість їх застосування для одержання композиційних цементів з мінеральними добавками. Продемонстровано можливість вирішувати проблеми економії матеріальних та енергетичних ресурсів, а також забруднення довкілля.

Ключові слова: тверді побутові відходи, шлаки сміттєспалювання, цеоліти, композиційний цемент, активні мінеральні добавки.

Вступ

Маса світового потоку твердих побутових відходів (ТПВ) становить щорічно близько 400 млн тон, з яких 80 % знешкоджується захороненням на полігонах. При тому в біосферу щорічно потрапляє 85 млн тон органічного вуглецю, водночас природне поглинання цього елемента ґрунтовим шаром становить приблизно 40 млн тон на рік. Під час захоронення побутових відходів в атмосферу надходить також біогаз, утворений метаном CH_4 і діоксидом вуглецю CO_2 . Кількість звалищного метану становить майже 40 млн тон на рік (близько 8 % його загальнопланетного потоку), який є одним з основних джерел парникових газів планети. Крім того, що він істотно впливає на глобальне потепління, звалищний газ також сприяє виникненню вибухо- та пожежонебезпечних умов на самих звалищах і об'єктах поблизу них, що створює значну екологічну небезпеку.

До складу ТПВ все більше додаються відходи, які потребують тривалого розкладу та значних площ для зберігання. Постійно збільшується кількість перевантажених сміттєзвалищ, а більшість із них не відповідають нормам екологічної безпеки. Найпоширенішим способом в Україні є захоронення відходів на полігонах, оскільки він є найпростішим і найдешевшим. За даними Національної доповіді про стан техногенної і природної безпеки в Україні за 2018

рік (без урахування даних АР Крим та м. Севастополь) утворилось майже 54 млн m^3 побутових відходів (понад 9 млн тон), які захоронюються на 6 тис. сміттєзвалищ і полігонів загальною площею понад 9 тис. га [1].

Національна стратегія управління відходами [2] на період до 2030 року є першим стратегічним документом національного рівня, який визначає цілісну державну політику у сфері поводження з відходами. Метою цієї стратегії є впровадження системного підходу щодо поводження з відходами на державному та регіональному рівнях, зменшення обсягів утворення відходів, збільшення частки їх перероблення та повторного використання.

Серед використовуваних способів перероблення ТПВ є спалювання, ферментація, сортування та їх різні комбінації. Найпоширенішим в Європі методом знешкодження твердих відходів є вогневе спалювання, яке здійснюють у печах і топках різних конструкцій. Під час використання технології спалювання ТПВ утворюються шлак, летка зола та димові гази, а підвищений вміст у шлакуважких металів не завжди сприяє безпечній його утилізації. Проте попереднє сортування відходів дало б змогу зменшити кількість шлаку та золи.

Проблеми поводження з твердими побутовими відходами, тобто сміттям, виникають і потребують свого вирішення у будь-якому

регіоні нашої планети. Кількість ТПВ щорічно збільшується на 3...6 %, що значно перевищує швидкість приросту населення Землі. Особливо актуальними ці проблеми є для України, яка посідає перше місце серед європейських країн за рівнем шкідливого впливу полігонів на довкілля. Наразі кількість полігонів та сміттєзвалищ в Україні становить близько 4,5 тис., а несанкціонованих сміттєзвалищ – понад 35 тис. [3]. Аналіз впливу ТПВ на довкілля, управління та поводження з відходами в Україні розглянуто в [4, 5]. Одним із способів вирішення проблеми ТПВ є зниження їх обсягів, які необхідно захоронювати. Такого результату можна досягнути, впровадженням системи роздільного збирання ТПВ або будівництва екологічно безпечних сміттєспалювальних заводів [6].

Спалювання ТПВ на сміттєспалювальних заводах (ССЗ) стало основним і прогресивнішим напрямом їхнього знешкодження. У розвинутих країнах побудовано сотні ССЗ першого покоління, в яких виконували просте спалювання ТПВ з утилізацією тепла. Ефективнішим способом знешкодження ТПВ є термічний високотемпературний метод (високотемпературне спалювання). Сьогодні у більшості розвинених держав переважає термічний спосіб знешкодження ТПВ. В Японії спалювали 82 % сміття і лише 14 % вивозилося на полігони, в США – 81 % і 12 %, в Данії – 90 % і 9 % відповідно [3]. Традиційним сьогодні для України вважають валовий збір ТПВ. Він передбачає збір всіх відходів в один контейнер та захоронення або спалювання та захоронення на спеціально обладнаних звалищах і полігонах. В середньому в Україні безпосередньо захоронюється біля 98 % і спалюється не більше 2 % загального об'єму ТПВ [8, 9].

Зараз в Україні працюють сміттєпереробні підприємства, які переробляють сміття на компост, або спалюють його. Компост містить значну кількість різних важких металів, ідентифікація та вилучення яких потребує значних витрат. Що стосується сміттєспалювальних заводів, то вони продукують високотоксичні газоподібні викиди та зольний залишок [6].

Методи перероблення та утилізації відходів термічним способом можна розділити на три різновиди. Одні з них є шарове спалювання

несортованих відходів у сміттєспалювальних котлоагрегатах, інші два – це шарове або камерне спалювання відсортованих відходів в енергетичних установках разом із природним паливом, або в цементних печах та піроліз відходів, що пройшли попередню підготовку. Сортування та повторна перероблення відходів на сміттєпереробних заводах дає змогу знизити обсяг відходів до 50 %, але навіть таку кількість залишкових ТПВ необхідно у подальшому спалювати [10]. Важливим завданням під час експлуатації сміттєспалювальних заводів, поряд з очищенням відхідних газів є утилізація та захоронення токсичної золи та шлаку, що залишаються після спалювання (до 30 % від сухої маси ТПВ). Концентрація оксидів важких металів у них на 2...3 порядки вище, ніж у відходах, що спалюються. Перспективним є виробництво твердого палива з ТПВ для подальшого застосування в цементній промисловості. В Україні існує інтерес до реалізації проектів із утилізації палива з ТПВ у виробництві цементу в межах реалізації стратегії управління відходами [11].

У нашій країні докладено значних зусиль до створення системи керування у сфері поводження з відходами та її нормативно-правового й економічного забезпечення. Зокрема, створені базові правові засади у сфері поводження з побутовими відходами, які поступово наближаються до європейських вимог. Але якщо європейське законодавство постійно вдосконалюється, то Україні треба докласти значних зусиль для імплементації європейського досвіду [12]. З метою зменшення забруднення довкілля та збільшення джерел бюджетних надходжень необхідне економічне стимулювання окремих видів діяльності, пов'язаних з відходами, а саме одержання вторинної сировини, додаткових джерел енергії тощо.

Мета дослідження

Мета роботи полягає у дослідженні впливу шлаків сміттєспалювання на властивості композиційних цементів, до складу яких вводили і природні мінеральні добавки (цеоліти та опоки), і відходи (золи і шлаки).

У світовій практиці велике значення набуває вдосконалення технології одержання композиційних цементів, як один із раціональних способів економії палива та електроенергії, за

одночасного вирішення екологічних проблем, пов'язаних із охороною навколишнього середовища. Композиційний цемент одержують сумісним розмелюванням клінкеру, мінеральних добавок та гіпсу як регулятора термінів тужавіння. Як мінеральні добавки можна використовувати як природні матеріали (опока, трепел, цеоліт), так і відходи виробництв (шлаки, золи, відходи вуглезбагачення) [13]. Зростання випуску цементів із обмеженим вмістом клінкеру передбачає ширше використання всіх видів мінеральних добавок, а також відходів виробництв. Для вирішення цих питань проведено оптимізацію складів композиційних цементів з метою покращення технологічних та експлуатаційних характеристик. Позитивним аспектом є також те, що виробництво таких цементів дає можливість компенсувати дефіцит високоякісної сировини та вирішувати екологічні проблеми.

Матеріали і методи досліджень

Для одержання композиційних в'язучих використовували традиційні матеріали: клінкер ПрАТ "Миколаївцемент", цеоліт Сокирницького родовища Закарпатської області, доменний гранульований шлак комбінату "Криворіжсталь", гіпсовий камінь Щирецького родовища Львівської області, а також шлак спалювання побутових відходів із сміттєспалювального заводу Сержі-Понтуаз (Франція).

Фізико-механічні випробування композиційних в'язучих проводили згідно з ДСТУ Б В. 2.7-46:2010 і охоплювали визначення нормальної густоти, термінів тужавіння цементного тіста, границі міцності при стиску, тонини помелу композиційного цементу. Дослідження фракційного складу та тонини розмелювання в'язучих композицій і шлаку сміттєспалювання здійснювали, визначаючи залишок на ситі № 008 та питомої поверхні матеріалів методом повітропроникності на поверхнемірі ПМЦ-500.

Вивчення фазового складу продуктів гідратації композиційних цементуючих систем виконано з використанням рентгенівської дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН-3М за $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання з рентгенівською трубкою БСВ-28 за напруги 30 кВ і анодного струму 20 мА в діапазоні 2θ від 5° до 70° (крок 0.033° , час / крок 50 с). Електронно-мікроскопічні дослід-

ження та мікрозондовий аналіз зразків цементного каменю на основі композиційних цементів виконували за допомогою вітчизняного растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И (роздільна здатність – 4 нм, діапазон регулювання збільшень – від 15 до 300000 разів, діапазон вимірювання лінійних розмірів – 0,2 – 5000 мкм).

На початковому етапі здійснювали дослідження шлаків сміттєспалювання (ШСС). Встановлено, що після спалювання побутових відходів в печах та охолодження в екстракторах утворюються шлаки, які зберігають близько 25...30 % початкової ваги та 10 % від початкового об'єму ТПВ. ШСС є алюмосилікатними сполуками (70 %) з домішками заліза. Вони частково містять солі (NaCl , KCl , CaCl_2 , CaSO_4), 2...5 % яких є розчинними. До складу розчинних домішок належить також невелика кількість солей важких металів Pb, Zn, Cr, за винятком ртуті та кадмію, які містяться у складі золи, що утворюється на димоочисному фільтрі [13].

Вивчення фізико-хімічних властивостей ШСС із двох шлакосховищ (відкритого та закритого) показали, що шлак є нестійкою речовиною. Згодом він зазнає деяких перетворень, які впливають на його основні характеристики. З метою досягнення однорідності складу ШСС, після виходу з екстрактора він піддається процесу "визрівання", тривалістю від 3 до 12 місяців, під час якого відбувається окислення домішок заліза, карбонізація вапна та інші зміни. Встановлено, що загальний елементний склад ШСС подібний до вулканічної магми, в основі якої є пуцолани та базальти. Форма утворень нестійка та зазнає змін у часі.

На мікрофотографії зразка ШСС спостерігається згромадження кристалів різної морфології та доволі незначна кількість скловидної фази. Особливо чітко простежується характер, форма та розміри кристалів у порі (рис. 1). Але оскільки температура, за якої спалюється сміття, є невисокою ($800 - 900^\circ\text{C}$), то кількість скловидної фази є мінімальною.

Мікрозондовий аналіз шлаку показує доолі високий вміст Si, O, Ca, Fe, Al за незначних кількостей Na, K, Mg, S, Cl, Ti (рис. 2). У цементних зразках виявлено також незначну кількість важких металів, наявність яких показав мікрозондовий аналіз.

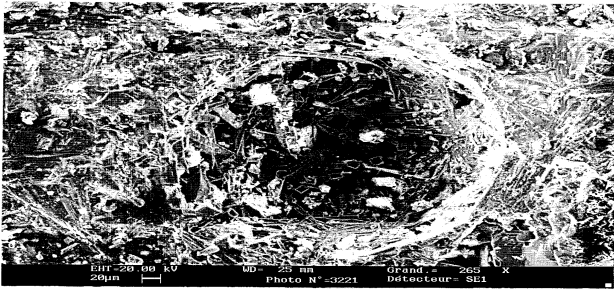


Рис. 1. Мікроструктура зразка шлаку сміттєспалювання

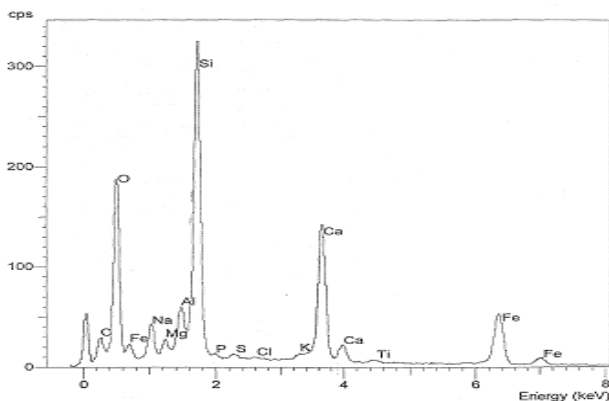


Рис. 2. Мікронзондовий аналіз зразка шлаку сміттєспалювання

Таблиця 1

Склади композиційних цементів

| Склад № | Склад в'язучого, мас. % | | | |
|---------|-------------------------|---------------|-------|--------|
| | клінкер | доменний шлак | ШСС | цеоліт |
| 1 | 70–80 | 20–30 | – | – |
| 2 | 70–80 | – | 10–15 | 10–15 |
| 3 | 70–80 | 10–15 | 10–15 | – |
| 4 | 40–60 | 20–30 | 10–15 | 10–15 |
| 5 | 40–60 | 20–30 | – | 20–30 |
| 6 | 40–60 | 20–30 | 20–30 | – |
| 7 | 100 | – | – | – |

Композиційні цементи готували сумісним розмелюванням усіх компонентів у лабораторному кульовому млині до залишку на ситі № 008 (6...8 мас. %). Для дослідження використовували ШСС французьких ССЗ і їх кількість була обмеженою, тому зразки формувались у металевих формах-кубах розміром 20х20х20 мм із цементного тіста співвідношенням 1:0 згідно з методикою [14]. Вміст активних мінеральних добавок регламентовано згідно з ДСТУ Б В. 2.7-46:2010, що відповідають складам цементів ПЦ П/А і КЦ

В/А. Зразки тверднули в нормальних умовах (температура 20±3°C, відносна вологість 95±5 %) і випробування проводили через 3, 7, 28, 50 діб. Склади композиційних цементів наведено в табл. 1.

Результати досліджень та їх обговорення

Результати досліджень фізико-механічних властивостей цементів наведено в табл. 2. Їх аналіз дав змогу визначити оптимальний склад і засвідчив, що за одночасного введення мінеральних додатків різної природи активності – пуцоланічної та гідралічної (цеоліту та доменного шлаку) та ШСС, внаслідок їхньої взаємної активності вдається розкрити додаткові можливості у регулюванні процесів структуроутворення та поліпшення властивостей композиції.

Аналіз результатів досліджень свідчить, що під час введення додатків цеоліту та ШСС (склад 2) водопотреба цементу зростає на 6 % порівняно з цементом, який містить лише доменний гранульований шлак, а при заміні цеоліту на доменний шлак (склад 3) водопотреба дещо зменшується. Це пов'язано з тим, що цеоліт в своїй структурі має порожнини, з'єднані одна з одною відкритими каналами, що відіграє велике значення в процесі адсорбції та призводить до зростання водопотреби. Шлаки сміттєспалювання, своєю чергою, не мають такої розвиненої поверхні і, відповідно, потребують менше води для її змочування. Три наступні склади з однаковою кількістю клінкеру та шлаку підтверджують вище вказану закономірність.

Щодо раннього структуроутворення та набору міцності, то кращі показники спостерігалися у складі, який містив цеоліт та ШСС (склад 2). При введенні одночасно двох мінеральних добавок (доменного шлаку та цеоліту) та шлаку сміттєспалювання (склад 4) зниження міцності у всі терміни тверднення є незначним, враховуючи вид і кількість введених добавок. Це дає можливість стверджувати, що міцнісні показники цементів значною мірою залежать від виду мінеральних добавок та їх раціонального поєднання у складі композиції.

Результати рентгенофазового аналізу підтверджують виявлену взаємоактивацію всіх компонентів композиційних цементів. На дифрактограмах, гідратованих протягом двох місяців цементів, спостерігається наявність усіх гідратних фаз, властивих для цементів із мінеральними добавками.

Фізико-механічні властивості цементів

| Склад № | Залишок на ситі № 008, % | Нормальна густина, % | Терміни тужавіння, ГОД | | Границя міцності на стиск R _{ст} , МПа | | | |
|---------|--------------------------|----------------------|------------------------|--------|---|-------|--------|--------|
| | | | початок | кінець | 3 доби | 7 діб | 28 діб | 50 діб |
| 1 | 8 | 26,0 | 3–35 | 4–30 | 45,3 | 80,7 | 86,2 | 88,7 |
| 2 | 6 | 27,5 | 1–20 | 3–40 | 38,5 | 70,0 | 71,3 | 74,2 |
| 3 | 7 | 25,3 | 2–10 | 4–10 | 32,0 | 69,0 | 70,2 | 73,7 |
| 4 | 6 | 27,0 | 1–40 | 3–50 | 20,7 | 37,5 | 46,0 | 51,0 |
| 5 | 7 | 30,7 | 1–30 | 3–10 | 22,3 | 40,5 | 49,4 | 59,7 |
| 6 | 6 | 26,0 | 1–50 | 2-50 | 21,9 | 35,0 | 38,3 | 49,2 |
| 7 | 8 | 25,0 | 1–45 | 2-30 | 68,0 | 85,0 | 87,5 | 91,5 |

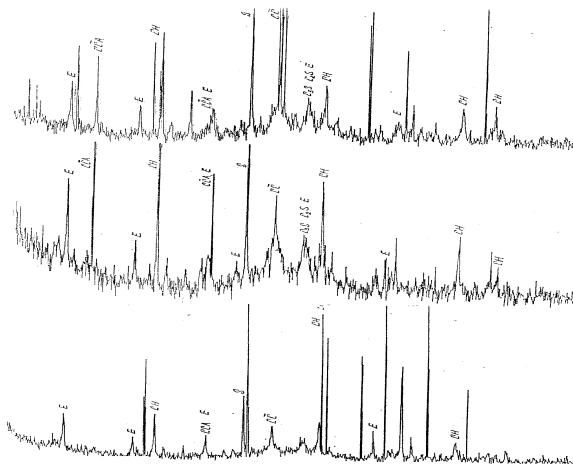


Рис. 3. Дифрактограми зразків композиційних цементів (склади 4, 5, 6), гідратованих протягом 50 діб

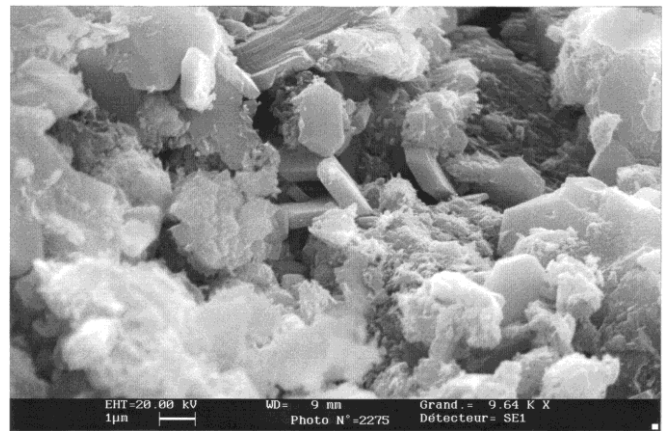


Рис. 4. Мікроструктура цементного каменю (склад 2), гідратованого 50 діб

Потрібно зазначити, що для складу, що містить ШСС і цеоліт, характерне збільшення інтенсивності піків еtringіту (рис. 3). Це можна пояснити тим, що активний Al_2O_3 цеоліту зв'язує сульфат і $Ca(OH)_2$ в гідросульфоалюмінатні фази. Причому їх формування переважно проходить на цеоліті або в порах і не заважає інтенсивній гідратації клінкеру, при цьому прискорюється також реакція між ШСС та $Ca(OH)_2$. Крім того, для зразків, що містять цеоліт, характерна наявність рефлексів, які можна зарахувати до гідроалюмінатів кальцію типу C_4AH_{13} – C_4AH_{19} . Це ще раз підтверджує позитивну структуроутворювальну роль цеоліту в твердненні цементних систем, коли алюмінати портландцементу разом з активним Al_2O_3 цеоліту сприяють утворенню гексагональних гідроалюмінатних фаз.

Введення ШСС до складу портландцементу, як активної мінеральної добавки не погіршує процесів структуроутворення, а поєднання його з цеолітом у складі композиції дає змогу активізувати процеси гідратації та прискорити пуцо-

ланічну реакцію між $Ca(OH)_2$ та мінеральними складниками цементу. Це пояснюється взаємодією ШСС із мінеральними складовими цементу та утворенням сполук, які сприяють формуванню щільного та міцного каменю.

Про активну роль ШСС у процесах структуроутворення свідчить мікрозондовий аналіз цементного каменю. Присутність значної кількості таких елементів, як Ca, Si, O та Al у досліджуваному матеріалі дає змогу допускати наявність у його складі гідратних сполук, характерних для портландцементу з активними мінеральними добавками, тобто гідросилікатів кальцію, гідроалюмінатів кальцію, гідроалюмоферитів кальцію.

Методом електронної мікроскопії досліджено процес формування структури цементного каменю та встановлено, що для композиційного цементу, який містив цеоліт і ШСС (склад 2), властива присутність великої кількості гідратних новоутворень і щільно упакованої структури, що сприяє зростанню міцності (рис. 4). Деякі

кристали вже добре сформовані, інші ще тільки формуються і мають вигляд дрібних голчастих, або лускоподібних кристалів. На лускоподібних кристалах, які є основою, формуються гідратні новоутворення, що сприяє ступінчатому росту шарів і об'єднання їх в конгломерати, які мають зернисту структуру, що сприяє високим міцнісним характеристикам у всі терміни тверднення.

Висновки

Проведеними дослідженнями встановлена доцільність введення шлаків сміттєспалювання до складів композиційних цементів. Показано, що на покращення структури та міцності таких цементів значною мірою впливають різновидності активних мінеральних добавок. Дослідження показали можливість використання ШСС у ролі мінеральної добавки при поєднанні з іншими активними мінеральними добавками і отримання композиційних в'язучих, які не поступаються еталонним. За показниками раннього структуроутворення та набору міцності, оптимальними складами є 2 і 4, які містили цеоліт та ШСС.

Виробництво таких цементів, поряд з усуненням проблем забруднення довкілля побутовими відходами та продуктами їх спалювання, дає можливість вирішувати питання раціонального використання матеріальних та енергетичних ресурсів.

References

1. Ukrayins'kyu naukovo-doslidnyy instytut tsyvil'noho zakhystu DSNS Ukrayiny. (2019). *Analichnyy ohlyad stanu tekhnolohiyi ta pryrodnoyi bezpeky v Ukrayini za 2018 rik*. Dostup do resursu: https://www.dsns.gov.ua/files/prognoz/report/2018AO_2018.pdf
2. Natsional'na stratehiya upravlinnya vidkhodamy v Ukrayini do 2030 roku. (2017). Dostup do resursu: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/820-2017-%D1%80#n8>
3. Fomenko, O. O., Maslova, V. S., i Ridnyy R. V. (2017) *Kompleksna pererobka tverdyykh pobutovykh vidkhodiv – ratsional'nyy shlyakh do vyrishennya*

ekolohichnykh problem. *Inzheneriya pryrodokorystuvannya*, 1(7), 126–130.

4. Bilyk, H. S. (2010) Stan zvalyshch tverdyykh pobutovykh vidkhodiv u L'vivs'kiy oblasti. *Naukovi zapysky [Vinnyts'koho derzhavnoho pedahohichnoho universytetu imeni Mykhayla Kotsyubyns'koho]. Seriya : Heohrafiya*, 21, 280–289.

5. Petruk V. H., Vasylykivs'ky I. V., Kvaternyuk S. M. i in.. (2013). *Upravlinnya ta povodzhennya z vidkhodamy. CH.2 Tverdi pobutovi vidkhody. Vinnytsya: VNTU*.

6. Khodaryev, O. V. (2013) *Mekhanizm pererobky tverdyykh pobutovykh vidkhodiv v ekonomitsi Ukrayiny. Ekonomika ta upravlinnya natsional'nyim hospodarstvom*, 7–8(2), 24–27.

7. Radovenchuk, V. M., Homelya, M. D. (2010). *Tverdi vidkhody: zbir, pererobka, skladuvannya*. Kyiv: Kondor.

8. Petruk, M. P., Koziy, O. I., Vakhula, O. M. (2015). *Termichne zneshkodzhennya tverdyykh pobutovykh vidkhodiv: yevropeys'ky dosvid. Zbirnyk Komunal'ne hospodarstvo mist*. Kharkiv, 120(1), 122-125.

9. *Ministerstvo rozvytku hromad ta terytoriy*. (2019). *Stan sfery povodzhennya z pobutovymy vidkhodamy v Ukrayini za 2018 rik*.

10. Matvyeyev, Yu. B., Heletukha, YU. B. (2019). *Perspektyvy enerhetychnoyi utylizatsiyi tverdyykh pobutovykh vidkhodiv v Ukrayini. (Analichna zapyska BAU № 22, 1–48)*. Bioenerhetychna asotsiatsiya Ukrayiny. Dostup do resursu: www.uabio.org/activity/uabio-analytics

11. Petruk, M. P., Koziy, O. I., Vakhula, O. M. (2017). *Ekolohichni i pravovi aspekty utylizatsiyi tverdyykh pobutovykh vidkhodiv*. *Nashe pravo*, 3, 178–184.

12. Petruk, M. P. (2011). *Vyrishennya problem utylizatsiyi tverdyykh pobutovykh vidkhodiv*. *Khimiya, tekhnolohiya rechovyn ta yikh zastosuvannya*. *Visnyk NU "L'vivs'ka politekhnika"*, 700, 275–279.

13. Lefevre, A., Duval, R., Luhowiak, W. (2003). *Proprietes physicochimiques des systemes cimentaires composes de chaux et d'additifs mineraux*. *Revue francaise de genie civil*. 2(7), 167–177. doi: 10.1080/12795119.2003.9692487.

14. Butt, YU. M., Tymashev, V. V. (1973). *Praktykum po khymycheskoy tekhnolohiyi vyazhushchykh materiyalov*. Moskva: Vysshaya shkola.

M. P. Petruk¹, H. S. Sobol², O. I. Koziy¹, N. M. Vytrykush¹, O. M. Vakhula¹

Lviv Polytechnic National University,

Civil Safety Department¹, Department of highways and bridges²

MUNICIPAL SOLID WASTE THERMAL DISPOSAL AND INCINERATION SLAG USE FOR THE COMPOSITE CEMENT PRODUCTION

The properties of slag formed by municipal solid waste incineration were investigated. The possibility of their use to obtain composite cements with the mineral additives was established. The possibility to solve material and energy saving problems, as well as environmental pollution is demonstrated.

Key words: municipal solid waste, incineration sludge, zeolites, composite cement, active mineral additives.