

УДК 666.942.82 : 544.77.022

Дорогань Н.О., аспірант; Черняк Л.П., доктор техн. наук, Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ, Україна

ВПЛИВ ГЛИНОЗЕМВМІСНОГО КОМПОНЕНТУ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КЛІНКЕРУ БІЛОГО ЦЕМЕНТУ

Вступ

Технологія виготовлення клінкеру білого портландцементу передбачає застосування сировинних сумішей, що містять як карбонатний компонент крейду, як глиноземний компонент каолін, як кремнеземвмісний компонент кварцовий пісок [1-3]. При цьому вітчизняний стандарт регламентував білизну продукту на рівні 70-80 %, що не відповідає сучасним вимогам ринкової конкурентоспроможності з аналогами іноземних компаній. Розвиток вітчизняного виробництва білого цементу потребує модернізації технології, в тому числі шляхом оптимізації складів сировинної суміші, в напрямку чого виконана подана робота.

Характеристика сировини і клінкеру

Об'єктами дослідження стали сировинні суміші для виготовлення клінкеру білого цементу, технологія виробництва якого характеризується обмеженнями за хімічним складом вихідної сировини щодо мінімізації вмісту барвних оксидів. Відповідно до цих вимог в роботі застосовували збагачені матеріали родовищ України: новгород-сіверську крейду, каолін марки КС-1, кварцовий пісок та гідроксид алюмінію марки ГД-00 виробництва ВАТ «Миколаївський глиноземний завод».

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 1) проба ГД-00 містить аморфний гідроксид алюмінію і кристалічні фази – гіббсит (гідраргіліт) с домішками бемиту, діаспору та ільменіту.

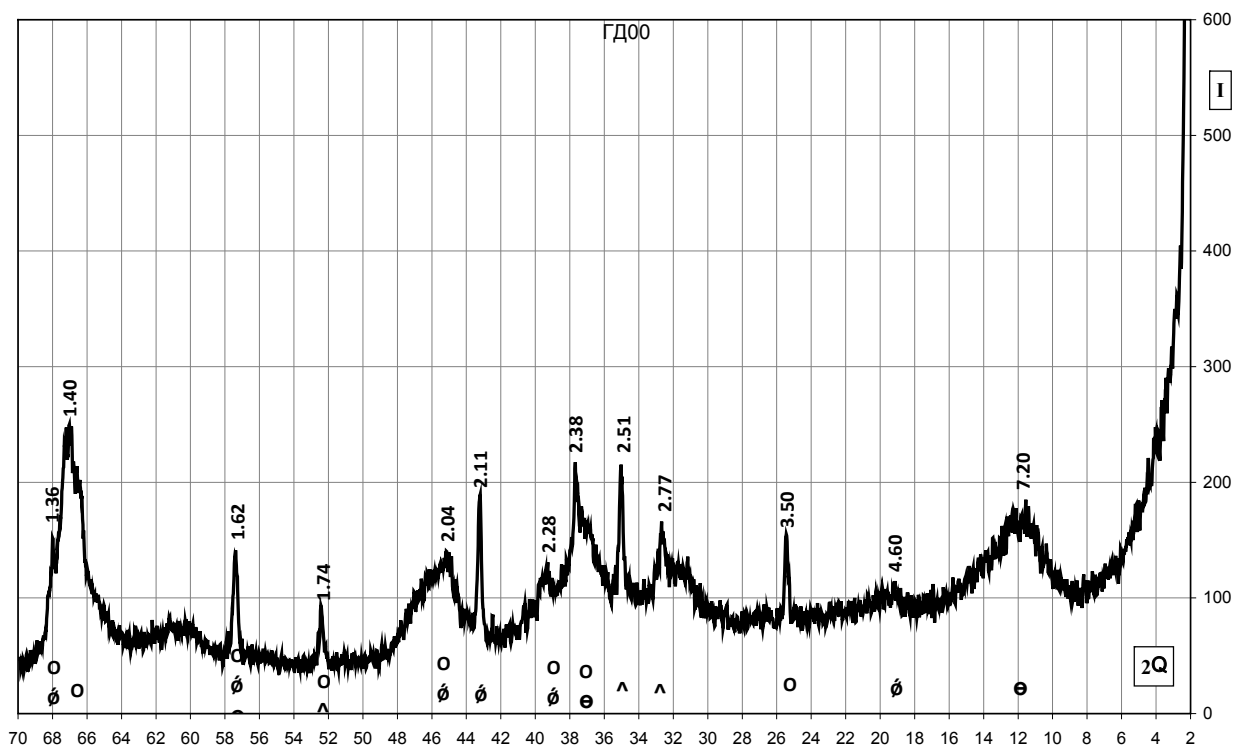


Рисунок 1. Дифрактограма проби ГД - 00

Позначення: o гіббсит (гідраргіліт), ø діаспор, ^ ільменіт, e беміт

Склади досліджуваних сировинних сумішей (табл. 1) при однаковому за видом та кількістю карбонатному компоненті та різних глиноземвмісних матеріалах близькі за хімічним складом, проте певні відмінності у кількісному співвідношенні оксидів обумовлюють різницю в числах коефіцієнта насичення **КН**, силікатного **n** і глиноземного **p** модулів клінкеру, що становлять відповідно 0,76; 3,37; 22,40 для АМ проти 0,87; 3,39; 27,00 для АМ5.

Добавка CaCl_2 в суміші АМ1b доцільна для освітлення та інтенсифікації спікання клінкеру в процесі випалу.

Таблиця 1

Склади сировинних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів, мас.%				
	крейда ММС 1	гідроксид алюмінію ГД-00	Каолін КС-1	Пісок кварцовий	CaCl_2 (понад 100%)
АМ5	80,1	-	8,5	11,4	-
АМ	79,9	4,6	-	15,5	-
АМ1b	79,9	4,6	-	15,5	1,0

Структурно-механічні і реологічні характеристики цементного шламу

Метою структурно-механічного аналізу стало визначення параметрів коагуляційної структури водних дисперсій сировинних сумішей - цементного шламу [4,5].

Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 2-4), що за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' і пластичної $\epsilon_1'\tau$ проби шламу відносяться до IV-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$. Разом з тим відзначаються суттєві відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Таблиця 2

Структурно-механічні характеристики проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас. %)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	Модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності P_{kl} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{P_{kl}}{\eta_1} \cdot 10^2$, с^{-1}	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-3}$, ерг/см^3
АМ5 (37,4)	63,4	218,1	0,77	12,1	0,23	0,06	25	1,18
АМ (36,9)	22,0	32,92	0,30	4,22	0,40	0,07	26	0,41
АМ1b (37,1)	16,72	18,31	0,06	3,32	0,48	0,02	38	0,32

При застосуванні гідроксиду алюмінію як глиноземвмісного компоненту замість каоліну КС – 1 шлам АМ у порівнянні з АМ5 характеризується більшим розвитком ϵ_0' і ϵ_2' , $\epsilon_1'\tau$, що становлять $0,91 \cdot 10^8$, $0,61 \cdot 10^8$, $47,39 \cdot 10^8$ проти відповідно $0,32 \cdot 10^8$ і $0,09 \cdot 10^8$, $16,53 \cdot 10^8$.

Проба шламу АМ відрізняється від АМ5 значним зменшенням шведівської η_1 і бінгамівської η_m^x в'язкості та умовного модуля деформації E_ϵ , що свідчить про зменшення числа контактів, сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази при їх однаковій загальній

концентрації. Наслідком цього є зменшення статичної P_{kl} і динамічної P_{k2} межі плинності.

Переважає розвиток пластичних деформацій $\epsilon_1' \tau$, особливо у випадку суміші АМ, вказує на підвищену плинність проб шламу. При цьому кінетична стійкість, що визначається коефіцієнтом $K_y = \epsilon_0' / C$ (де C – концентрація дисперсної фази), у обох випадках однакова 0,03.

Таблиця 3

Розвиток деформацій в пробах цементного шламу

Код суміші	Характер деформації			Коефіцієнт стійкості ϵ_0' / C	Структурно-механічний тип
	швидка еластична $\epsilon_0' \cdot 10^8$	повільна еластична $\epsilon_2' \cdot 10^8$	пластична $\epsilon_1' \tau \cdot 10^8$		
АМ5	0,32	0,09	16,53	0,03	IV
АМ	0,91	0,61	47,39	0,03	IV
АМ1b (37,1)	1,20	1,09	60,24	0,03	IV

При введенні 1 мас.% $CaCl_2$ в суміші АМ1b рівень розвитку деформацій ϵ_0' і ϵ_2' , $\epsilon_1' \tau$ суттєво перевищує проби АМ5 і АМ, збільшення плинності системи добре корелюється із меншими показниками в'язкості η_1 ($3,32 \cdot 10^{-2}$ проти $12,1 \cdot 10^{-2}$, $4,22 \cdot 10^{-2}$) і η_m^x ($0,33 \cdot 10^{-2}$ проти $1,05 \cdot 10^{-2}$, $0,34 \cdot 10^{-2}$), статичної P_{kl} (0,06 проти 0,77 і 0,30), і динамічної P_{k2} (3,25 проти 3,83 і 3,32) межі плинності та умовного модуля деформації E_e ($0,32 \cdot 10^{-3}$ проти $1,18 \cdot 10^{-3}$, $0,41 \cdot 10^{-3}$).

Таблиця 4

Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас.%)	умовна динамічна межа плинності P_{k2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^x \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
АМ5 (37,4)	3,83	1,05	0,036
АМ (36,9)	3,32	0,34	0,098
АМ1b (37,1)	3,25	0,33	0,098

Фазовий склад клінкеру

Клінкер є основною складовою портландцементу, що визначає властивості в'язучого матеріалу. При цьому показники власних властивостей клінкеру залежать від його фазового складу, що є наслідком структурних перетворень сировинних компонентів і термохімічних реакцій взаємодії між ними та продуктами їх руйнування в процесі випалу [6,7]. Звідси витікає необхідність визначення впливу різновидів сировини, в даному випадку глиноземвмісної, та мінералізатору на кристалізаційне структуроутворення сировинної суміші.

Рентгенофазовий аналіз проби дослідних сумішей, проведений з застосуванням дифрактометру ДРОН-3, дозволив виявити особливості мінералогічного складу досліджуваних сировинних сумішей та їх фазового складу після випалу [8].

Мінералогічний склад вихідної сировинної суміші проби АМ5 характеризується вмістом: кальциту, що є основною складовою частиною крейди; кварцу, що крім піску є домішкою каоліну і крейди; каолініту, що є основною складовою частиною каоліну КС – 1. Після випалу на максимальну температуру 1400°C проба АМ5 відзначається новоутвореннями кристалічних фаз (рис. 2):

- двокальцієвого силікату C_2S (характерні рефлекси 4,63; 4,33; 3,82; 3,38; 3,24; 2,79; 2,75; 2,55; 2,52; 2,45; 2,41; 2,19; 2,09; 2,05; 2,02; 1,99; 1,94; 1,81; 169 Å);
- трикальцієвого силікату C_3S (характерні рефлекси 3,04; 3,02; 2,97; 2,79; 2,61; 2,13; 1,77; 1,63; 1,54; 1,49 Å);
- трикальцієвого алюмінату C_3A (характерні рефлекси 4,07; 2,70; 2,28; 2,19; 1,91; 1,56 Å);
- геленіту C_2AS (характерні рефлекси 2,88; 2,32; 2,28; 1,91; 1,88; 1,77; 1,61; 1,54; 1,52 Å);

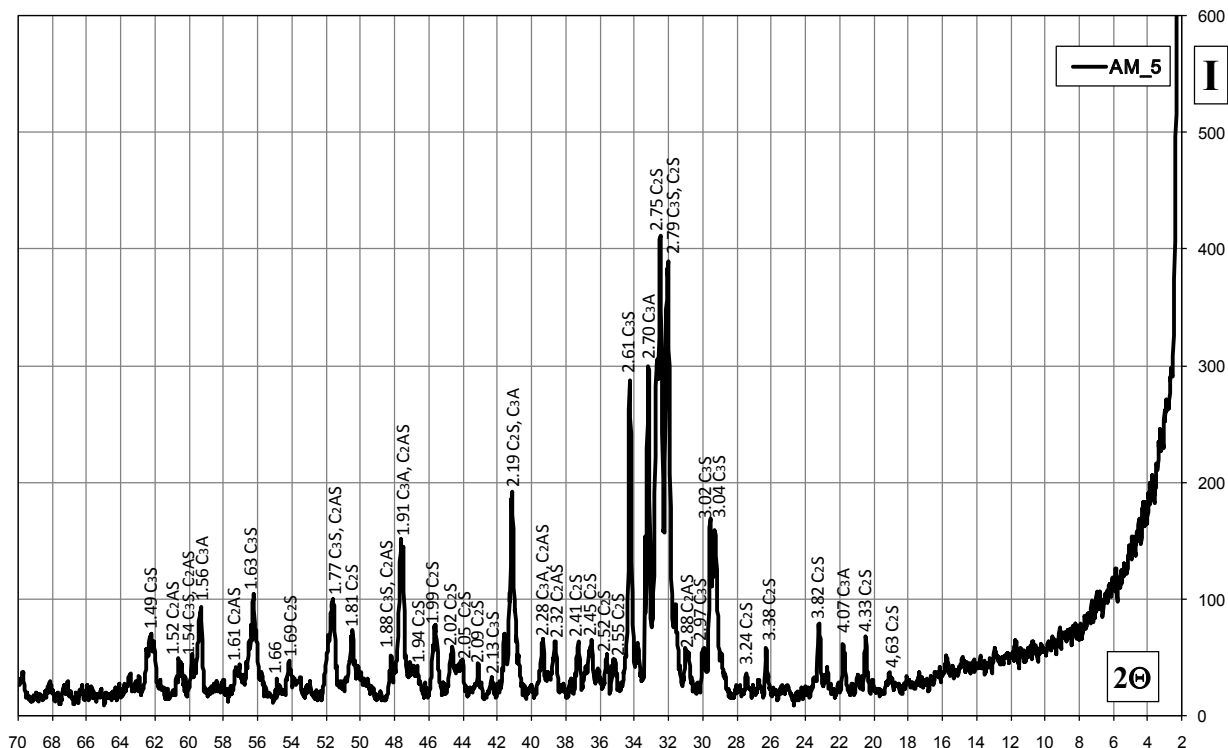


Рисунок 2. Дифрактограма проби АМ5 після випалу на 1400°C.

Мінералогічний склад вихідної сировинної суміші проби АМ характеризується системою: кальцит-кварц-гідроксид алюмінію. Після випалу на максимальну температуру 1400°C (рис. 3) проба АМ відрізняється від АМ5:

- більшим числом глиноземвмісних кристалічних новоутворень – наявністю поряд з C_3A , C_2AS алюмінату кальцію СА (характерні рефлекси 4,66; 3,20 Å) і майєніту $C_{12}A_7$ (характерні рефлекси 4,90; 2,68; 2,19; 1,66 Å);
- збільшенням кількості глиноземвмісних кристалічних новоутворень C_3A , C_2AS (характерні рефлекси 2,88; 2,70; 2,68; 2,28; 1,61; 1,56 Å);
- збільшенням кількості кристалічних новоутворень двокальцієвого і трикальцієвого силікатів (характерні рефлекси 2,79; 2,75; 2,61; 2,55; 2,41; 1,99 Å) при превалюванні C_2S .

При введенні добавки $CaCl_2$ після випалу на максимальну температуру 1400°C (рис. 4) проба АМ1b відрізняється від АМ:

- збільшенням кількості кристалічних новоутворень майєніту $C_{12}A_7$ (характерні рефлекси 4,90; 2,45; 2,19; 1,66 Å) і геленіту C_2AS (характерні рефлекси 2,32; 1,77; 1,61 Å) при одночасному зменшенні кількості СА (характерні рефлекси 4,05; 3,20 Å) і C_3A (характерні рефлекси 2,68; 1,91; 1,56 Å);
- збільшенням кількості трикальцієвого силікату C_3S (характерні рефлекси 3,04; 2,79; 2,61; 1,77; 1,63; 1,49 Å).

При цьому слід відзначити, що кристали майєніту суттєво відрізняються від інших

визначених кристалічних фаз своєю безбарвністю і фізичними характеристиками, в тому числі оптичними, що має впливати на коефіцієнт заломлення світла та відповідно ступень білизни клінкеру.

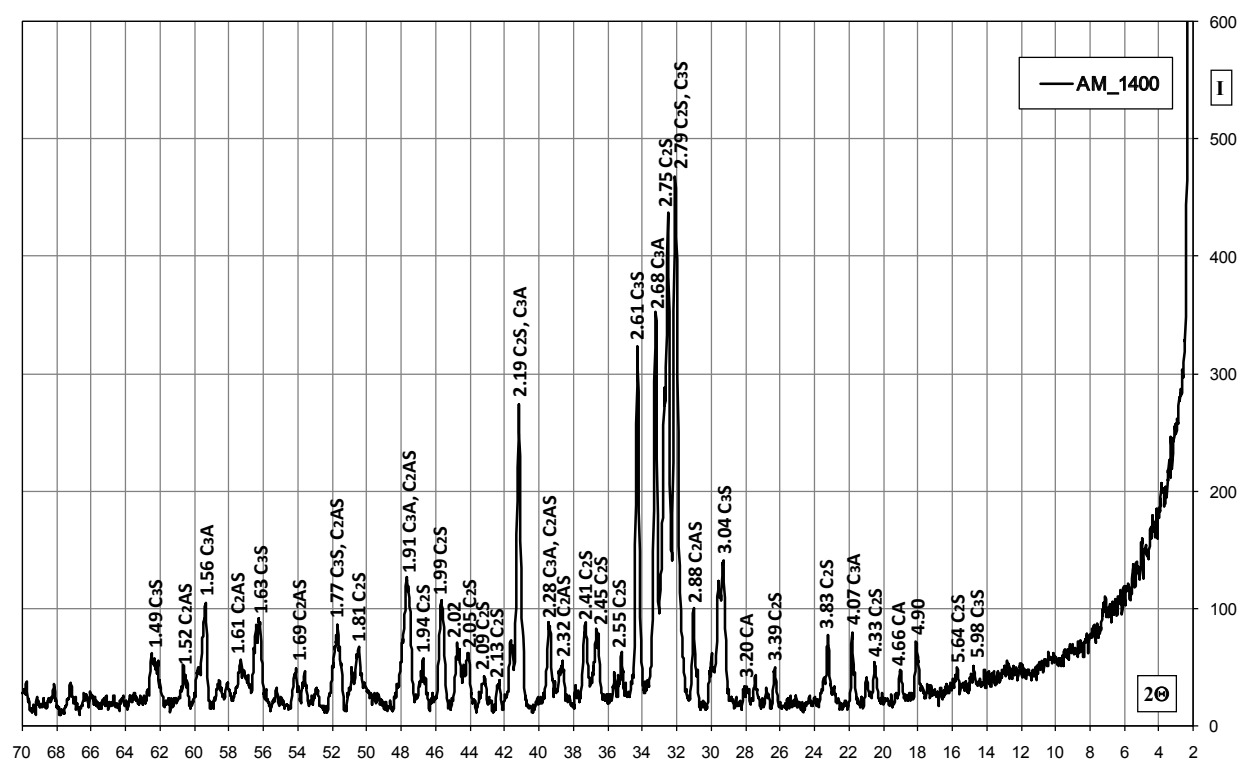
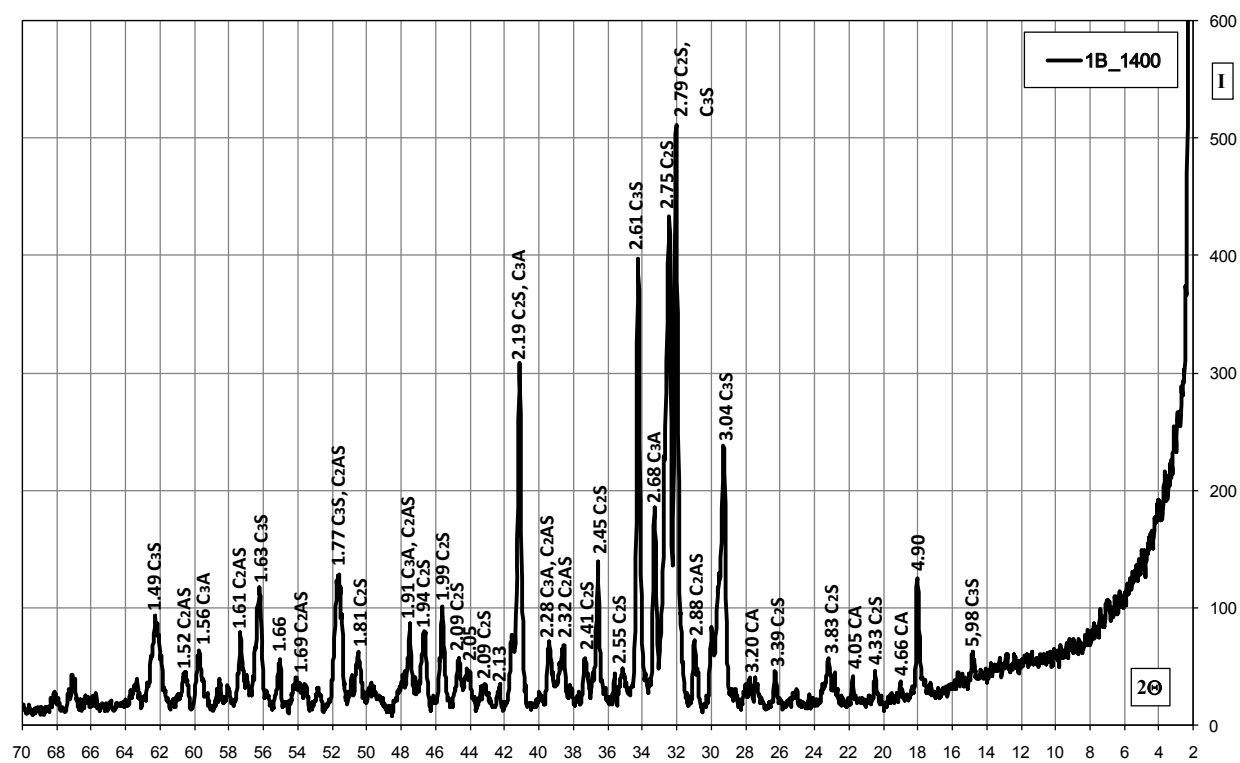


Рисунок 3. Дифрактограма проби АМ після випалу на 1400°С.



Рисунком 4. Дифрактограма проби АМ1b після випалу на 1400°С.

Висновки

1. Важливою умовою розробки складу сировинної суміші для виробництва білого портландцементу мокрим і комбінованим способами є комплексне забезпечення вимог до параметрів коагуляційної структури шламу і фазового складу клінкера.

2. Структурно-механічні і реологічні властивості шламу як водної дисперсної системи залежать від хіміко-мінералогічного складу, властивостей поверхні, розміру частинок і концентрації дисперсної фази. При цьому застосування гідроксиду алюмінію як глиноземвмісного компонента сировинної суміші для одержання клінкера білого цементу та введення добавки CaCl_2 сприяє зменшенню в'язкості шламу при однаковій концентрації дисперсної фази.

3. Комплексне застосування гідроксиду алюмінію та мінералізатора у складі сировинної суміші сприяє підвищенню рухливості і плинності шламу при зменшенні його вологості, що має практичне значення для інтенсифікації технологічних операцій та ресурсозбереження, а досягнення після випалу мінімізації залізовмісних фаз клінкера та синтез майєніту обумовлює підвищення білизни цементу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Рояк С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г. С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983р. – 279с.
2. The GUIDE–BOOK on the Ukrainian cement and concrete industry 1998/99 – К.: Company «Leocement»@State Concern «Ukrcement», 2000. – 110 р.
3. Зубехин А.П. Белый портландцемент / А.П. Зубехин, С.П. Голованов, П.В. Кирсанов. - Ростов н/Д.: Ростовский гос. ун-т, 2004. - 263 с.
4. Пащенко А.А. Регулирование процессов структурообразования сырьевых цементных шламов / А.А. Пащенко, Н.Н. Круглицкий, Л.С. Чередниченко, И.Ф. Руденко – К.: Вища школа, 1973. - 67 с.
5. Физико-химическая механика дисперсных минералов. Под общ. ред. Круглицкого Н.Н. / С.П.Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич, В.В. Хилько – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с.
6. Будников П.П., Сологубова О.М. Изучение реакций между каолином и CaCO_3 и получение белого цемента / П.П. Будников. Избранные труды. – К.: Изд. АН УССР, 1960. – с. 323-336.
7. Классен В. К. Обжиг цементного клинкера. - Красноярск.: Стройиздат, Красноярск. отд., 1994.- 323 с.
8. Горшков В.С, Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высш. шк., 1981. – 334 с.