

М.Ю. Цибенко, Л.А. Нудченко, Н.О. Дорогань

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ.

РІЗНОВИДИ ГЛИНИСТОГО КОМПОНЕНТУ ТА КОАГУЛЯЦІЙНА СТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОГО ШЛАМУ

Показано особливості коагуляційного структуроутворення водних дисперсних систем – цементного шламу на основі вапняку при застосуванні глинистих компонентів різного хіміко-мінералогічного складу і дисперсності. Дано порівняння структурно-механічних і реологічних характеристик шламу для виготовлення портландцементу з комплексним використанням глинистої сировини та золи-виносу ТЕЦ.

Показаны особенности коагуляционного структурообразования водных дисперсных систем - цементного шлама на основе известняка при применении глинистых компонентов различного химико-минералогического состава и дисперсности. Дано сравнение структурно-механических и реологических характеристик шлама для изготовления портландцемента с комплексным использованием глинистого сырья и золы-уноса ТЭЦ.

Provided specifics of coagulation structure formation of water dispersion systems - the cement sludge based on limestone using clayey components with different chemical-mineralogical composition and dispersion. Given comparison of structural-mechanical and rheological characteristics of sludge used for the Portland cement production with complex usage of raw clay and fly ash from thermal thermoelectric plant.

Ключові слова: цемент, суміш сировинна, глина, зола-виносу, мінералогія, шлам, структура коагуляційна, реологія.

Вступ

Виробництво в'язучих матеріалів пов'язано з розширенням сировинної бази при комплексному використанні матеріалів природного та техногенного походження [1,2]. Звідси виникає необхідність врахування особливостей хіміко-мінералогічного складу вихідних матеріалів як фактору впливу на процеси структуроутворення і технології. Так, при застосуванні мокрої або комбінованої способів виробництва для оптимізації технологічних параметрів маємо враховувати показники структурно-механічних і реологічних характеристик цементного шламу [3-5], в напрямку чого виконана подана робота.

Характеристики об'єктів дослідження

Об'єктом дослідження стали сировинні суміші для виготовлення портландцементу на основі системи вапняк – глинистий компонент різного хіміко-мінералогічного складу. При цьому застосовано:

- вапняк Дубовецького родовища Івано-Франківської обл., що промислово використовується ПАТ «Івано-Франківськцемент»;

- глину Кривинського родовища Ровенської області, що промислово використовується ПАТ «Волинь-цемент»;
- спондилову глину, родовища якої розповсюджені у Київській та Харківській областях;
- незбагачений каолін КССК Глуховецького родовища Вінницької області;
- як коригуючі добавки – незбагачений каолін КО-1 Обознівського родовища (Кіровоградська обл.), золу-виносу Бурштинської ТЕС (Івано-Франківська обл.).

За хімічним складом проба спондилової глини відрізняється від глини кривинської та незбагаченого каоліну КССК:

- значно меншим вмістом Al_2O_3 (8,9 проти 15,7-19,3 мас.%) при більшому співвідношенні $SiO_2 : Al_2O_3$ (6,0 проти 3,6-3,9);
- значно більшим вмістом CaO (14,6 проти 0,3-3,3 мас.%) та сумарною кількістю лужних та лужноземельних оксидів типу R_2O+RO (19,25 проти 5,10-8,37 мас.%).

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини, проведений з застосуванням дифрактометру ДРОН – 3М, показав, що дубовецький вапняк характеризується превалюючим вмістом кальциту з домішками доломіту і кварцу, спондилова та кривинська глини відносяться до групи полімінеральних, серед яких спондилова відзначається підвищеним вмістом кальциту, каолін КССК поряд з каолінітом відзначається підвищеним вмістом кварцу та польового шпату.

Склади досліджуваних сировинних сумішей на основі дубовецького вапняку відрізнялись застосуванням вказаних різновидів глинистого компоненту (табл. 1).

Таблиця 1

Склад сумішей на основі дубовецького вапняку

Код суміші	Вміст компонентів, мас.%					
	Вапняк дубовецький	Глина спондилова	Глина кривинська	Каолін КССК	Зола буршт.	Na_2SiF_6
10М	76,0	12,0	-	-	12,0	0,5
10Т	79,0	-	12,5	-	8,5	0,5
11Т	80,0	-	-	9,5	10,5	0,5

За хімічним складом при приблизно однаковому вмісті кремнію, кальцію і магнію проба 10М із спондиловою глиною відрізняється від 10Т з кривинською глиною меншою кількістю оксидів Al_2O_3 і більшою – Fe_2O_3 , а проба 11Т з каоліном КССК відрізняється від вказаних проб з глинами меншим вмістом оксидів заліза і магнію при більшій кількості Al_2O_3 (табл. 2).

Таблиця 2

Хімічний склад сировинних сумішей

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	В.п.п
10М	14.89	3.43	4.01	42.48	0.84	0.27	34.08
10Т	14,70	3,75	3,60	42,42	0,81	0,12	34,60
11Т	14,67	4,01	3,33	42,70	0,65	0,12	34,52

За мінералогічним складом суміш 10М із спондиловою глиною у порівнянні з 10Т із кривинською при рівному вмісті кальциту відрізняється меншою кількістю каолініту, монтморилоніту, польового шпату при дещо більшому вмісті гідрослюди, кварцу та муліту (табл. 3).

Таблиця 3

Мінералогічний склад сумішей

Код суміші	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %							
	Као-лініт	Гідро-слюда	Монт-мори-лоніт	Кварц	Польо-вий шпат	Каль-цит	Гідро-ксиди заліза	Муліт
10М	0,4	2,1	2,4	10,6	0,3	74,4	1,3	3,0
10Т	1,2	1,4	3,8	9,2	1,3	74,5	1,7	2,1
11Т	3,6	0,2	-	10,2	1,9	75,1	1,0	2,6

Проба 11Т з каоліном КССК відрізняється від вказаних проб з глинами більшою кількістю каолініту та польового шпату, меншим вмістом гідрослюди, відсутністю монтморилоніту.

Коагуляційна структура цементного шламу

Аналіз деформаційних процесів водних дисперсних систем [9,10] показав (табл. 4-6), що досліджувані проби суттєво відрізняються за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' та пластичної $\epsilon_1'\tau$. Так, проба шламу 10М із спондиловою глиною належить до V-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$, а проби 10Т і 11Т - до IV-го типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_2' > \epsilon_0'$. При цьому відзначаються значні відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Порівняння деформаційних характеристик водних систем при однаковій концентрації дисперсної фази свідчить, що застосування спондилової глини замість кривинської призводить, головним чином, до зростання повільної пластичної деформації ϵ_2' , що згідно з уявленнями фізико-хімічної механіки дисперсних структур пов'язується з більшим числом контактів частинок типу площа-кут, площа-ребро, площа-площина.

Таблиця 4

Структурно-механічні характеристики проб 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 R_{k1} , Па	Найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	Еластичність λ	Статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$ с ⁻¹	Період істинної релаксації θ_1 , с	Умовний модуль деформації $E_{\varepsilon} \cdot 10^{-10}$, Дж/см ³
10М (≈ 32)	6,98	5,61	1,1	8,35	0,55	0,14	268	0,66
10Т (31,6)	5,69	18,12	2,4	7,27	0,24	0,33	168	0,62
11Т (32,5)	4,57	6,48	2,6	11,97	0,41	0,17	447	0,83

Таблиця 5

Розвиток деформацій в пробах шламу

Код проби	Характер деформації			Коефіцієнт стійкості ε_0'/C	Структурно-механічний тип
	швидка еластична $\varepsilon_0' \cdot 10^8$	повільна еластична $\varepsilon_2' \cdot 10^8$	пластична $\varepsilon_1' \cdot \tau \cdot 10^8$		
10М	2,87	3,57	23,94	0,14	V
10Т	3,51	1,10	27,51	0,16	IV
11Т	4,38	3,09	16,71	0,26	IV

Для проби 11Т з каоліном КССК характерно суттєве зростання швидкої еластичної деформації ε_0' , що згідно з уявленнями фізико-хімічної механіки дисперсних структур пов'язується з більшим числом контактів частинок типу кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро, зменшення пластичної деформації $\varepsilon_1' \cdot \tau$.

Таблиця 6

Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби	Умовна динамічна межа плинності R_{k2} , Па	Найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$, Па·с	Динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
10М	5,91	0,95	6,22
10Т	5,00	1,19	4,42
11Т	7,50	1,22	6,15

Зростання показників шведівської η_1 та бінгамівської η_m^X в'язкості та межі плинності проби 11Т корелюється із збільшенням умовного модулю деформації E_e або, відповідно, з ростом сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази. Разом з тим у випадку проби 11Т має місце збільшення кінетичної стійкості та зменшення плинності суспензії шламу.

Висновки

1. Варіювання різновидностями глинистої сировини відмінного хіміко-мінералогічного складу в сировинних сумішах для виготовлення портландцементу є значимим фактором впливу на коагуляційне структуроутворення та властивості шламу при мокрому і комбінованому способах виробництва.

2. Застосування незбагаченого каоліну типу КССК сприяє підвищенню кінетичної стійкості суспензії шламу, а комплексне використання монтморилонітвмісних глин та золи-виносу дозволяє нівелювати ефект підвищення в'язкості, характерний для водних дисперсій змішано-шарових мінералів.

Література.

1. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / Удачкин И.Б., Пащенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А. – К.: Будівельник, 1988. – 104 с.
2. Duda Walter H. Cement Data Book, Volume 3: Raw Material for Cement Production - French & European Pubns, 1988. – 188 p.
3. Регулирование процессов структурообразования сырьевых цементных шламов. / Пащенко А.А., Круглицкий Н.Н., Чередниченко Л.С., Руденко И.Ф./ – К.: Вища школа, 1973. - 67 с.
4. Физико-химическая механика дисперсных минералов. Под общ. ред. Круглицкого Н.Н. / Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с.
5. Черняк Л.П. Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – Т.6.- № 5(14) – С. 8-10.