



Цибенко М. Ю.



Черняк Л. П.



Дорогань Н. О.

Цибенко М. Ю., магістр,
аспірант кафедри хімічної технології композиційних матеріалів,
☎ +38 063 445-91-91 ✉ marynatsybenko@ukr.net,
Черняк Л. П., доктор технічних наук, професор,
професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів,
☎ +38 067 298-57-75 ✉ lpchernyak@ukr.net,
Дорогань Н. О., кандидат технічних наук,
асистент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів,
☎ +38 098 714-30-39 ✉ nataliyadorogan@ukr.net,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
проспект Перемоги 37, корпус 21, м.Київ, 03056, Україна

Maryna Tsybenko, Master's degree, graduate student
Department of Chemical Technology of composite materials,
☎ +38 063 445-91-91 ✉ marynatsybenko@ukr.net,
Lev Cherniak, Doctor of Technical Science, professor
Department of Chemical Technology of composite materials
☎ +38 067 298-57-75 ✉ lpchernyak@ukr.net,
Nataliia Dorogan, PhD, assistant
Department of Chemical Technology of composite materials
☎ +38 098 714-30-39 ✉ nataliyadorogan@ukr.net,
National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnical Institute»
37 Peremogy ave., Kiev, Ukraine, 03056

МІНЕРАЛЬНИЙ В'ЯЖУЧИЙ МАТЕРІАЛ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ СПОНДИЛОВОЇ ГЛИНИ

MINERAL ASTRINGENT MATERIAL WITH THE USE OF SPONDILUS CLAY

МИНЕРАЛЬНЫЙ ВЯЖУЩИЙ МАТЕРИАЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ СПОНДИЛОВОЙ ГЛИНЫ

Анотація. Проведено аналіз сировинних сумішей для виготовлення в'язучого матеріалу низькотемпературного випалу типу романцементу на основі системи вапняк – спондилова глина.

Показано особливості фазового складу матеріалу після випалу на 1150 °С при застосуванні спондилової глини та золи виносу як алюмо- та кремнезем-вмісних компонентів.

Ключові слова: в'язуче мінеральне, суміш сировинна, склад, випал, аналіз, властивості.

Анотация. Проведен анализ сырьевых смесей для изготовления вяжущего материала низкотемпературного обжига типа романцемент на основе системы известняк – спондиловая глина.

Показаны особенности фазового состава материала после обжига на 1150 °С при использовании спондиловоц глины и зола выноса как алюмо- и кремнеземсодержащих компонентов.

Ключевые слова: вяжущее минеральное, смесь сырьевая, состав, обжиг, анализ, свойства.

Annotation. The analysis of raw material mixtures for making of astringent material at low temperature burning by Roman cement type on the basis of the system limestone – spondilus clay is done.

The features of phase composition of material after burning on 1150 °C at the use of spondilus clay and ash fly as components that contain Al₂O₃ and SiO₂ are shown.

Keywords: astringent mineral, mixture raw material, composition, burning, analysis, properties.

Вступ

Хімічна технологія мінеральних в'язучих речовин базується на застосуванні вихідних сумішей карбонатного та глинистого компонентів, якісний склад і кількісне співвідношення яких є факторами структуроутворення та досягнення заданих властивостей [1-3]. При цьому карбонатвмісна сировина – слугує, головним чином, джерелом СаО, а глиниста – джерелом SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, що мають утворювати при випалі кристалічні фази силікатів, алюмінатів і алюмоферриту кальцію [4-7]. Вказані оксиди входять до породоутворюючих мінералів сировини, перш за все – кальциту, каолініту, монтморилоніту, гідрослюди і набувають підвищену реакційну здатність при руйнуванні ґраток мінералів в процесі високотемпературної обробки [8-10]. Отже, мінералогічний склад вихідної сировини є вагомим фактором технології в'язучих матеріалів.

Урахування цього фактору важливо при розробці нових складів сумішей для виготовлення мінеральних в'язучих, в тому числі низькотемпературного випалу (900-1200 °С), в напрямку чого виконана подана робота.

Характеристика об'єктів дослідження

Як відзначалось вище, реакційна здатність силікатної системи при випалі має залежати не лише від кількісного вмісту оксидів, а й від різновидів породоутворюючих мінералів сировини, що їх містять. Найбільшою мірою це стосується полімінерального глинистого компоненту сировинної суміші, що визначило напрям та вибір об'єктів дослідження в даній роботі.

Об'єктом дослідження стали сировинні суміші для виготовлення в'язучого матеріалу на основі системи вапняк – глинистий компонент.

Для виготовлення вихідної сировинної суміші застосовано:

- вапняк Дубовецького родовища Івано-Франківської обл., що промислово використовується ПАТ «Івано-Франківськцемент»;
- спондилову глину, родовища якої розповсюджені у Київській та Харківській областях [11, 12];
- як коригуючу добавку – золу виносу Бурштинської ТЕС (Івано-Франківська обл.).

За хімічним складом проба спондилова глина відрізняється від глини кривинської що промислово використовується ПАТ «Івано-Франківськцемент» (табл. 1):

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

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини, проведений з застосуванням дифрактометру ДРОН – 3М, показав, що дубовецький вапняк характеризується переважним вмістом кальциту з домішками доломіту і кварцу, спондилова глини відноситься до групи полімінеральних, серед яких відзначається підвищенням вмістом кальциту (рис.1).

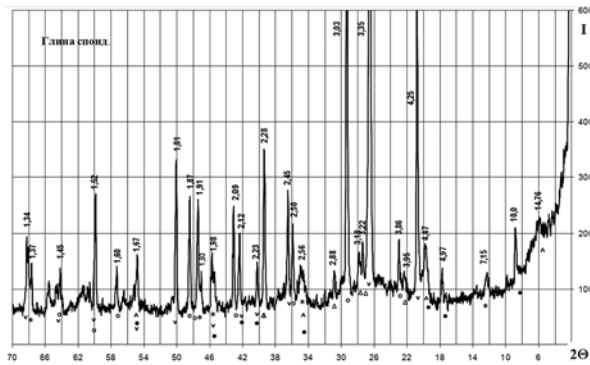


Рис. 1. Дифрактограма спондилової глини. Позначення: v – кварц, Δ – польовий шпат, + – каолінит, x – кальцит, ● – гідрослюда, o – гідроксиди заліза, ◇ – монтморилоніт

Кількісний мінералогічний склад проб досліджуваної сировини свідчить про суттєві відмінності (табл. 2).

Аналіз мінералогічного складу вказує, що у досліджуваній силікатній системі можливі відмінності реакційної здатності оксидів: у фізико-хімічних процесах при випалі. Щодо CaO це обумовлюється утворенням при руйнуванні ґраток кальциту вапняка, кальциту та монтморилоніту спондилової глини; щодо SiO_2 і Al_2O_3 – утворенням при руйнуванні ґраток каолініту, монтморилоніту і гідрослуди спондилової глини.

Комп'ютерні розрахунки та аналіз складу сировинних сумішей

Для розробки в'язучих низькотемпературного випалу застосовано нову комп'ютерну програму «Роман-Цем» [13]. При цьому за визнаною методикою щодо романцементу склад мінерального в'язучого розраховують за заданим значенням гідравлічного модуля $NM=1,1-1,7$, що характеризує співвідношення між найважливішими оксидами за формулою:

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

Встановлено (рис. 2), що при використанні бінарних сировинних сумішей на основі системи вапняк – спондилова глина можливий вміст глини становить від 31 до 45 мас. %, проте при цьому виготовлений в'язучий матеріал характеризується підвищенням кремнеземного модулю ($n=4,1-4,3$), що не відповідають показникам, рекомендованим для цементу [13], при глиноземному модулі $p = 1,6-2,0$.

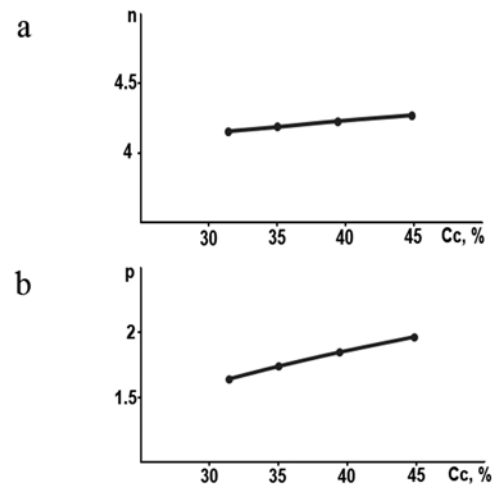


Рис. 2. Залежність кремнеземного (а) та глиноземного (b) модулів в'язучого від концентрації спондилової глини (C_c) для системи вапняк-глина

При використанні 3-компонентних сумішей на основі системи вапняк – спондилова глина – зола виносу можливий вміст глини становить від 10 до 40 мас. %. При цьому в інтервалі концентрацій глини $C_c = 20-35$ мас. % в'язучий матеріал відповідає рекомендованим показникам кремнеземного ($n=2,0-3,0$) та глиноземного ($p = 0,95-1,4$) модулів (рис. 3).

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
вапняк	3,13	0,06	1,05	-	52,82	0,52	0,10	-	-	42,32
глина спондилова	53,62	8,87	3,26	0,10	14,60	2,00	1,26	0,29	2,36	13,72
глина кривинська	60,96	15,66	5,57	0,79	3,33	2,04	0,16	0,30	2,70	8,48

Таблиця 2.

Мінералогічний склад сировини

Проба	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %							
	кальцит	каолінит	гідрослюда	монтморилоніт	кварц	польовий шпат	гідроксиди заліза	рутіл
вапняк	92,8	-	-	-	3,1	-	1,2	-
глина спондилова	25,0	3,0	17,5	20,0	30,0	2,5	3,5	0,1

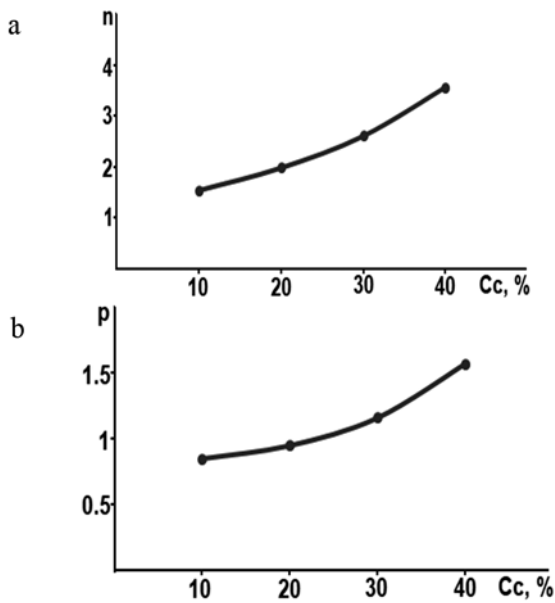


Рис. 3. Залежність кремнеземного (а) та глиноземного (б) модулів в'язучого від концентрації спондилової глини (Сс) для системи вапняк-глина-зола виносу

Відповідно до викладеного вище аналізу для дослідження особливостей фазового складу та властивостей мінерального в'язучого на основі системи вапняк – спондилова глина – зола виносу було обрано проби 9-4 і 16-1, що при однаковому вмісті глини відрізняються кількісним співвідношенням карбонатного, алюмо- і кремнеземвмісних компонентів (табл. 2). При цьому суміш 16-1 відрізняється кількістю вапняку за рахунок введення золи виносу та добавки мінералізатору.

Таблиця 3.

Склад сировинних сумішей

Код проби	Вміст компонентів, мас. %			
	вапняк	глина спондилова	зола виносу	мінералізатор
9-4	68,5	31,5	-	-
16-1	59,0	30,0	11,0	0,5

Досліджувані суміші характеризуються відмінностями хіміко-мінералогічного складу (табл. 4, 5). Проба 3-компонентної суміші 16-1 відрізняється від 9-4 більшим вмістом SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ при меншій кількості CaO. Кількісне співвідношення породоутворюючих мінералів кальцит : кварц становить 4,1 для проби 16-1 проти 6,2 для 9-4. Проба 16-1 відрізняється також більшим вмістом оксидів заліза та наявністю муліту.

Хімічний склад сировинних сумішей

Назва проби	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
Суміш 9-4	19,03	2,84	1,74	0,05	40,78	0,99	0,46	0,09	0,74	33,31
Суміш 16-1	23,01	4,66	4,04	0,22	35,99	1,07	0,41	0,09	0,94	29,25

Таблиця 4.

Мінералогічний склад сумішей

Проба	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %							
	кальцит	каолінит	гідрослюда	монтморилоніт	кварц	польовий шпат	гідроксида заліза	рутіл
9-4	71,4	1,0	5,5	6,3	11,6	0,8	-	1,9
16-1	62,2	0,9	5,3	6,0	15,1	0,8	2,8	4,5

Таблиця 5.

Фазовий склад і властивості в'язучого матеріалу

Після випалу при однаковому гідравлічному модулі НМ = 1,7 проба 16-1 відрізняється від 9-4 меншими значеннями кремнеземного n (2,6 проти 4,2) та глиноземного p (1,2 проти 1,6) модулів, що відповідають рекомендованим для цементу.

Рентгенофазовий аналіз, проведений за допомогою дифрактометра ДРОН-3М, дозволив поглибити уявлення про особливості фазових перетворень при випалі досліджуваних сумішей [14].

Очевидно, що після спільного випалу на максимальну температуру 1150 °С має місце руйнування кристалічних ґраток основних породоутворюючих мінералів сировинних компонентів (рис. 4, 5) з формуванням фазового складу в'язучого як фактора структури, що визначає фізико-технічні властивості матеріалу. При цьому встановлено, що проби випаленого матеріалу відрізняються мірою розвитку склофази, якісним та кількісним складом кристалічних фаз (рис. 6, 7).

Це корелюється зі вказаними вище відмінностями хіміко-мінералогічного складу вихідних сумішей.

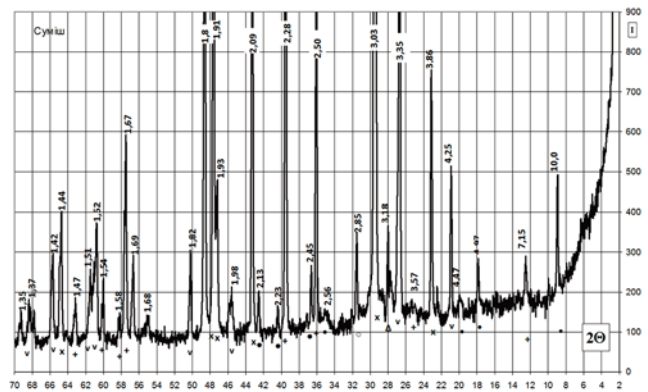


Рис. 4. Дифрактограма суміші 9-4

Позначення: x – кальцит, v – кварц, * – каолінит, ● – гідрослюда, Δ – польовий шпат

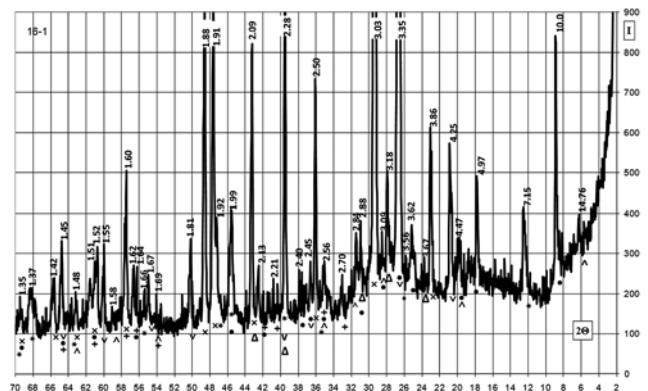


Рис. 5. Дифрактограма суміші 16-1

Позначення: x – кальцит, v – кварц, * – каолінит, ● – гідрослюда, Δ – польовий шпат

Таблиця 4.

Так, проба 16-1 у порівнянні з 9-4 відзначається:

- більшим вмістом склофази (за площею дифузного гало), що пов'язується із введенням золи виносу та інтенсифікацією утворення в процесі випалу рідкої фази за рахунок більшої кількості оксидів заліза;
- розвитком кристалічних фаз силікатів кальцію: утворення $CS (2,97 \text{ \AA})$ при меншій кількості $C_2S (2,61 \text{ \AA})$, що пов'язується із різницею кількісного співвідношення кальцит : кварц у вихідних сумішах (4,1 для проби 16-1 проти 6,2 для 9-4),
- більшим утворенням алюмосилікатів кальцію $C_2AS (2,85 \text{ \AA})$ при меншій кількості алюмінів типу $C_{12}A_7 (4,90 \text{ \AA})$ і $C_3A (2,70 \text{ \AA})$.

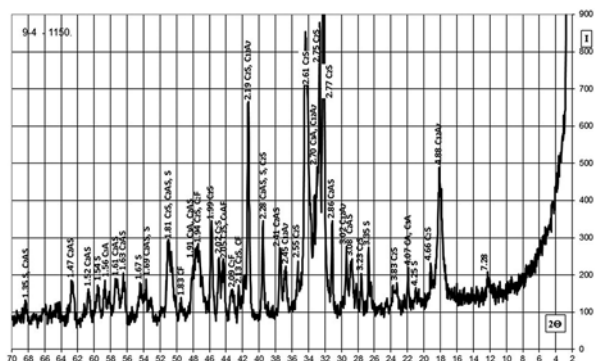


Рис. 6. Дифрактограма матеріалу з суміші 9-4 після випалу на 1150 °С.

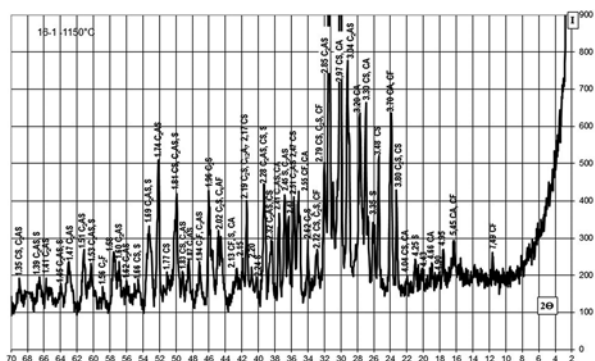


Рис. 7. Дифрактограма матеріалу з суміші 16-1 після випалу на 1150 °С.

Отримані результати тестувань проб на основі досліджуваних систем після випалу з максимальною температурою 1150 °С свідчать про відмінності їх в'язучих властивостей (табл. 6).

Таблиця 6.

Властивості в'язучого матеріалу

Показники		Код проби	
		9-4	16-1
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		8	7
Терміни тужавлення, хв.	початок	40	125
	кінець	60	175
Міцність на стиск через 28 діб, МПа		15	21

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 за швидкістю тужавлення проба в'язучого 9-4 відноситься до групи швидкоотужавляючих (термін початку від 15 до 45 хв.), характерними представниками якої вважаються ангідритовий та глиноземистий цемент і шлаколужні в'язучі.

Проба в'язучого 16-1 відноситься до групи повільноотужавляючих (термін початку не раніше 2 год.), характерними представником якої вважається романцемент. При цьому у порівнянні з пробую 9-4 спостерігається загалом уповільнення процесу тужавлення.

Висновки

1. Аналіз хіміко-мінералогічного складу та властивостей силікатних сировинних компонентів є базисом прогнозу оцінки їх технологічної придатності. При цьому щодо технології в'язучих матеріалів важливою є комплексна оцінка карбонатної та глинистої складової.

2. З урахуванням особливостей складу спондилової глини (підвищеним вмістом тонкодисперсного кальциту, монтморилоніту, гідрослюди), доцільність її застосування в виробництві мінеральних в'язучих пов'язана з можливістю регулювання кінетики і напрямку фазових перетворень при випалі матеріалу.

3. З позицій ресурсозбереження і технології важливим є показане комплексне застосування алюмо- і кремнеземісних сировинних компонентів природного (глина) і техногенного (зола виносу) походження.

Література:

1. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов [Текст] / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев – М.: Высшая школа, 1980. – 460 с.
2. Duda Walter H. Cement Data Book, Volume 3: Raw Material for Cement Production – French & European Pubns, 1988. – 188 p.
3. Черняк Л.П. Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – Т.6.- № 5(14) – С. 8-10.
4. Теория цемента / под ред. А.А.Пашенко. – К.: Будівельник, 1991.-168 с.
5. Taylor H. F. W. Cement Chemistry / H. F. W. Taylor– London: Thomas Telford Publishing; 2 edition, 1997 – 459 p. 3.
6. Ghosh S.N. Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing / Taylor & Francis, 2003. – pp. 828.
7. Winter Nicholas B. Understanding Cement. – WHD Microanalysis Consultants Ltd., 2012. – 206 p.
8. Полубояринов Д.Н. Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы / Д.Н. Полубояринов, В.Л. Балкевич, Р.Я.-М.: Госстройиздат, 1960.- 232 с.
9. Кононов М.Е. Исследование зависимости физико-технических свойств и фазового состава кианитового концентрата от температуры обжига / М.Е. Кононов, О.В. Поваляева, О.А. Ефимова // Силикатные материалы из минерального сырья и отходов промышленности. – Л.: Наука, 1982. – С. 27 –35.
10. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1988. – 465 с.
11. Строкотобарвний глини Київської області як сировина для виробництва керамзиту / Солонінко І.С., Виходець Л.Д., Малашевський В.В., Кальонов Є.М., Давидсон І.С., Литвинчук Н.Г. – К.: Будівельник, 1972. – 52 с.
12. Черняк Л.П. Мінералогічний склад і напрямки застосування глинистої сировини // 36. Матеріали V міжнародної науково-технічної конференції «Композиційні матеріали» – Київ: НТУУ «КПІ», – 2010. – С. 30 – 33.
13. Свідерський В.А. Програмне забезпечення технології низькотемпературних в'язучих матеріалів / В.А. Свідерський, Л.П. Черняк, О.В. Сангінова, Н.О. Дорогань, М.Ю. Цибенко // Строительные материалы и изделия. – К. – 2017. – № 1-2 (93). – С. 22-24.
14. Цибенко М.Ю. Фазовые превращения при низкотемпературном обжиге вяжущего материала / М.Ю. Цибенко, Н.А. Дорогань, Л.П. Черняк // Девятая молодежная научная конференция „Технические науки. Индустриальный менеджмент» – г. Бургас (Болгария), 2015.- С. 27-28.