

opubl. 25.12.97, Byul. № 6. (in Russian). 6. *Samoylov E.A.* Kinetic regularities of ammoniac copper complexes decomposition in chloride-containing solutions / *E.A. Samoylov, V.I. Larin, S.A. Shapovalov* // Ukr. Chim. Journ. – 1998. – Т. 64, № 5-6. – P. 30 – 34.

*Поступила (Received) 08.10.14*

УДК 666.942.82 : 553.612

**Н.О. ДОРОГАНЬ**, асп., НТУУ «КПІ», Київ,

**В.А. СВИДЕРСЬКИЙ**, д-р техн. наук, проф., НТУУ «КПІ», Київ,

**Л.П. ЧЕРНЯК**, д-р техн. наук, проф., НТУУ «КПІ», Київ

## **ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИЙ КЛІНКЕР З РІЗНОВИДАМИ КАОЛІНУ**

Наведено дані про залежність характеристик портландцементного клінкеру від різновиду каоліну у складі сировинної суміші. Показано можливість оптимізації складу сировинної суміші і аналізу залежності фазового складу клінкеру при застосуванні нової комп'ютерної програми. Інтенсифікація утворення  $C_3S$  і  $C_2S$  у клінкері при застосуванні незбагаченого лужного каоліну пов'язується як із відносно більшою концентрацією кальциту і кварцу у сировинній суміші, так і з кристалізацією у присутності більш розвиненої за рахунок польового шпату рідкої фази.

**Ключові слова:** портландцемент, клінкер, каолін, склад, суміш сировинна, структура, фази.

**Вступ.** Склад сировинної суміші для отримання клінкеру є одним з головних факторів, що визначають особливості його структуроутворення при випалі і зрештою - властивості цементу [1 – 3].

Якість цементного клінкеру може бути характеризовано: хімічним складом; числами коефіцієнту насичення **КН**, кремнеземного **n** і глиноземного **p** модулів, що відображають кількісне співвідношення основних оксидів; якісним і кількісним вмістом кристалічних фаз і склофази.

Особливі вимоги щодо хімічного складу сировини висувуються для отримання білого портландцементного клінкеру, де як глинисту складову використовують каолін [4, 5], Зрозуміло, що відмінності хіміко-мінералогічного складу каоліну, що залежить від його генезису, способу і ступеню збагачення [6, 7], можуть суттєво впливати на технологічні параметри виготовлення клінкеру, процеси структуроутворення і властивості цементу як кінцевого продукту. Актуальність досліджень в цьому напрямку посилюється освоєнням нових родовищ каолінів, модернізацією способів їх збагачення і розширенням асортименту.

У свою чергу значне розширення різновидів потенційної сировини для отримання клінкеру з заданими характеристиками визначає актуальність вдосконалення методики визначення та оптимізації складу сировинних сумішей із застосуванням комп'ютерного обчислення.

**Характеристика об'єктів дослідження.** Об'єктами дослідження в представленій роботі стали системи бінарних сировинних сумішей крейди Волчярівського родовища Луганської обл. з незбагаченими каолінами Володимирського родовища Донецької обл. (КВ-3) і Глуховецького родовища Вінницької обл. (КССК) та збагаченим (КС-1) глуховецьким каоліном з однаковими добавками мінералізаторів (табл. 1).

Таблиця 1 – Склад бінарних сумішей на основі волчярівської крейди

Сировина	Вміст компонентів, мас. %		
	Є2	Є3	Є4
крейда волчярівська	80,0	79,5	82,0
каолін КВ-3	20,0	–	–
каолін КС-1	–	20,5	–
каолін КССК	–	–	18,0
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (понад 100 %)	0,5	0,5	0,5
CaCl <sub>2</sub> (понад 100 %)	1,0	1,0	1,0

За хімічним складом досліджувані суміші характеризуються превалюючим вмістом СаО і відрізняються (табл. 2):

- вмістом та кількісним співвідношенні SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, за яким утворюють ряд: Є4 (3,9) > Є2 (2,0) > Є3 (1,5);

- вмістом барвних оксидів Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>, за яким утворюють ряд, мас. %: Є4 (0,18) < Є3 (1,39) < Є2 (2,48).

Таблиця 2 – Хімічний склад сировинних сумішей

Код суміші	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	в.п.п.
Є2	12,35	6,30	0,32	0,16	42,78	0,26	0,03	0,08	0,78	37,99
Є3	11,34	7,53	0,13	0,26	42,52	0,09	0,05	0,13	0,10	37,94
Є4	13,99	3,57	0,12	0,06	43,84	0,31	0,03	0,11	0,64	37,32

За мінералогічним складом досліджувані суміші при приблизно однаковому вмісті кальциту характеризуються відносно більшим вмістом каолініту при застосуванні збагаченого каоліну КС-1 (Є3), кварцу і польового шпату при застосуванні незбагаченого каоліну КССК (Є4). Суміш Є4 також відзна-

частіше меншим вмістом гідроксидів заліза і рутилу (табл. 3).

### Програма «КЛІНКЕР»

Найбільш розповсюдженим є спосіб розрахунку сировинної суміші за заданими значеннями  $KH = 0,88 \div 0,95$ ,  $n = 1,90 \div 3,0$ ,  $p = 0,90 \div 2,0$  [8, 9].

Таблиця 3 – Мінералогічний склад бінарних сумішей

Сировина	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %							
	каолініт	кварц	польовий шпат	гідрослюда	кальцит	доломіт	гідроксиди заліза	рутил
Є2	15,0	5,0	0,6	0,7	76,0	0,9	0,4	0,2
Є3	18,1	2,5	0,6	0,8	75,5	0,9	0,2	0,3
Є4	7,1	8,5	3,6	0,3	77,8	0,9	0,2	0,1

При цьому кількість сировинних компонентів суміші повинна бути на одиницю більшою, ніж кількість заданих характеристик.

Прийнятий нами принцип оперативної оптимізації рішення задачі на комп'ютері зводиться до наступного:

1. Вводиться таблиця з хімічним складом нелімітованного числа ймовірних сировинних компонентів ( $\geq 4$ ).

2. Задаються значення  $KH$  (для розрахунку двохкомпонентної суміші),  $KH$  і  $n$  (для розрахунку трикомпонентної суміші),  $KH$ ,  $n$  і  $p$  (для розрахунку чотирьохкомпонентної суміші).

3. За прийнятими формулами розрахунку визначаються всі поєднання по два, три або чотири компоненти, які забезпечують задані характеристики клінкеру. Таким чином при будь-якій достатньо великій сировинній базі можна оперативно визначити раціональні співвідношення компонентів у вихідній сировинній суміші.

Рішення поставленої задачі здійснюється із застосуванням спеціально створеною програми «КЛІНКЕР» [10]. Програма написана на мові програмування C #. Вона може виконуватися на будь-якому ПК під управлінням операційної системи Windows, версії NT і пізніших.

Хімічний склад будь-якого числа потенційної сировини як вихідні дані розміщуються у файлі Components.txt, формату CSV. Він може бути сформований і відкоректований будь-яким текстовим редактором або із застосуванням Excel.

Програма виконує розрахунок в одному з варіантів: 2-х, 3-х або 4-х компонентної суміші.

У результаті розрахунку програма формує вихідний текстовий файл, що містить склад можливих сировинних сумішей (мас. % компонентів), хімічний склад суміші та клінкеру з неї (мас. % оксидів), відповідні числа **КН**, **n**, **p**. Назва файлу саме по собі інформує про те, результати якого розрахунку він містить. Встановлено, що за даною методикою за допомогою ПК вдається визначати 2-х, 3-х і 4-х компонентні варіанти сумішей для виготовлення клінкеру з рівними заданими характеристиками. При цьому час розрахунку практично не залежить від вихідного числа можливих сировинних матеріалів. Точність одержуваних результатів залежить виключно від величини похибки вихідних даних, що вводяться в ПК, тобто від точності визначення хімічного складу можливих сировинних матеріалів.

**Практичне використання програми «КЛІНКЕР».** Операційна швидкість розрахунків при застосуванні програми «КЛІНКЕР» дозволяє отримати значний обсяг аналітичної інформації.

В даній роботі проведено аналіз складів 2-х компонентних сумішей на основі досліджуваної сировини при заданих значеннях коефіцієнту насичення КН в інтервалі від 0,80 до 0,95 із варіюванням через 0,05. Отримані результати розрахунків сумішей на основі сировини, що застосовувались для виготовлення білого цементу в Україні на Єнакіївському цементному заводі свідчать, що задані значення КН досягаються при сполученні волчярівської крейди (77,9 – 80,2 мас. %) та володимирського каоліну КВ-3 (19,8 – 22,1 мас. %), проте при цьому має місце підвищення концентрація барвних оксидів  $Fe_2O_3 + TiO_2 = 0,61 - 0,66$  мас. %, зменшуючих білизну (рис. 1).

Встановлено, що заміна в складі сировинної суміші володарського КВ-3 на деякі інші різновиди каоліну суттєво впливає на характеристики клінкеру. Так, при сполученні волчярівської крейди та каоліну КС-1 досягається зменшення вмісту барвних оксидів до рівня 0,47 – 0,49 проти 0,61 – 0,66 мас. %, зменшення значень кремнеземного та збільшення глиноземного модуля. При цьому показники кремнеземного модулю  $n$  значно поступаються рекомендованій нижній межі (1,43 – 1,45 проти 1,90), а числа глиноземного модулю знаходяться на рівні  $p = 64,19 - 58,76$ .

При сполученні волчярівської крейди з каоліном КССК досягається подальше зменшення концентрації барвних оксидів до рівня 0,27 мас. % та, відповідно, можливість підвищення білизни. Показники кремнеземного модулю  $n$  дещо перевищують рекомендовану верхню межу (3,75 – 3,78 проти 3,00). Показники глиноземного модулю при КН = 0,90 – 0,95 становлять

$p = 27,81 - 28,81$  і за числами займають проміжне місце між пробами з каолінами КВ-3 і КС-1.

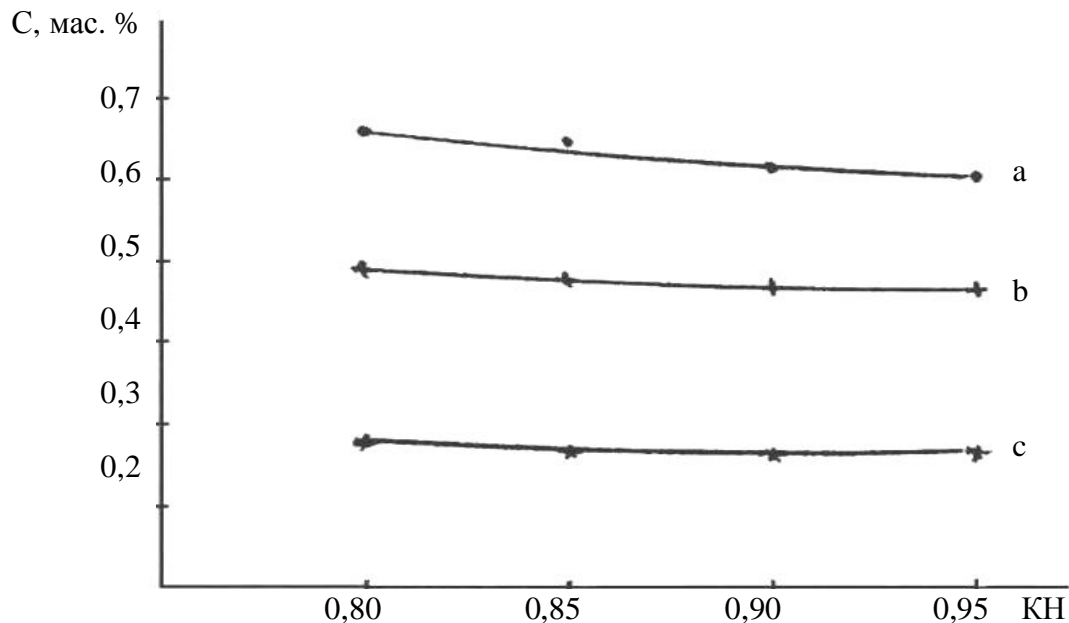


Рис. 1 – Залежність вмісту барвних оксидів (С) від коефіцієнту насичення клінкеру (КН) із бінарних сумішей з каолінами КВ-3 (а), КС-1 (б), КССК (с)

При вказаному варіюванні КН показники кремнеземного і глиноземного модулів змінюються незначно:  $n = 1,85 - 1,87$ ;  $p = 20,48 - 20,10$  (рис. 2).

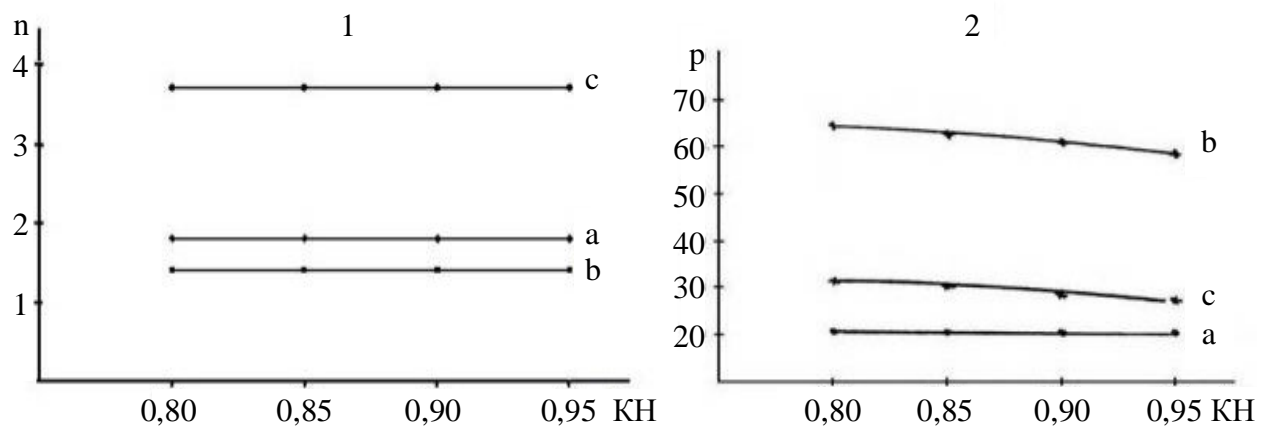


Рис. 2 – Залежність модулів: 1 – кремнеземного ( $n$ ), 2 – глиноземного ( $p$ ) від коефіцієнту насичення клінкеру (КН) із бінарних сумішей з каолінами: а – КВ-3, б – КС-1, с – КССК.

При застосуванні каоліну КС-1 клінкер характеризується відносно найбільшими (серед досліджуваних складів бінарних сумішей) числами глиноземного модулю, а при застосуванні КВ-3 – найменшими. Спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та глинозем-

ного модулю, з деяким зменшенням якого при збільшенні заданого числа КН від 0,80 до 0,95. При застосуванні каоліну КССК клінкер характеризується відносно найбільшими (серед досліджуваних складів бінарних сумішей) числами кремнеземного модулю, а при застосуванні КС-1 – найменшими. Спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та кремнеземного модулю, з незначним збільшенням якого при зростанні заданого числа КН від 0,80 до 0,95.

**Фазовий склад клінкеру на основі бінарних сумішей.** Проведені у відповідності з ДСТУ Б В.2.7-46:2010 розрахунки прогнозного фазового складу клінкеру з досліджуваних сировинних сумішей свідчать, що при аналогічному якісному складі кристалічних утворень вони суттєво відрізняються їх кількісним вмістом і співвідношенням. У випадку застосування каоліну КВ-3 при варіюванні КН від 0,80 до 0,95 прогнозується зростання  $C_3S$  від 32,59 до 63,73 або у 2 рази та зменшення  $C_2S$  з 36,88 до 8,48 або понад у 4 рази. Зміни утворення  $C_3A$  і  $C_4AF$  вірогідні у меншому ступені: від 28,39 до 25,78 або на 9,19 %, і з 1,64 до 1,52 або на 7,32 % (рис. 3).

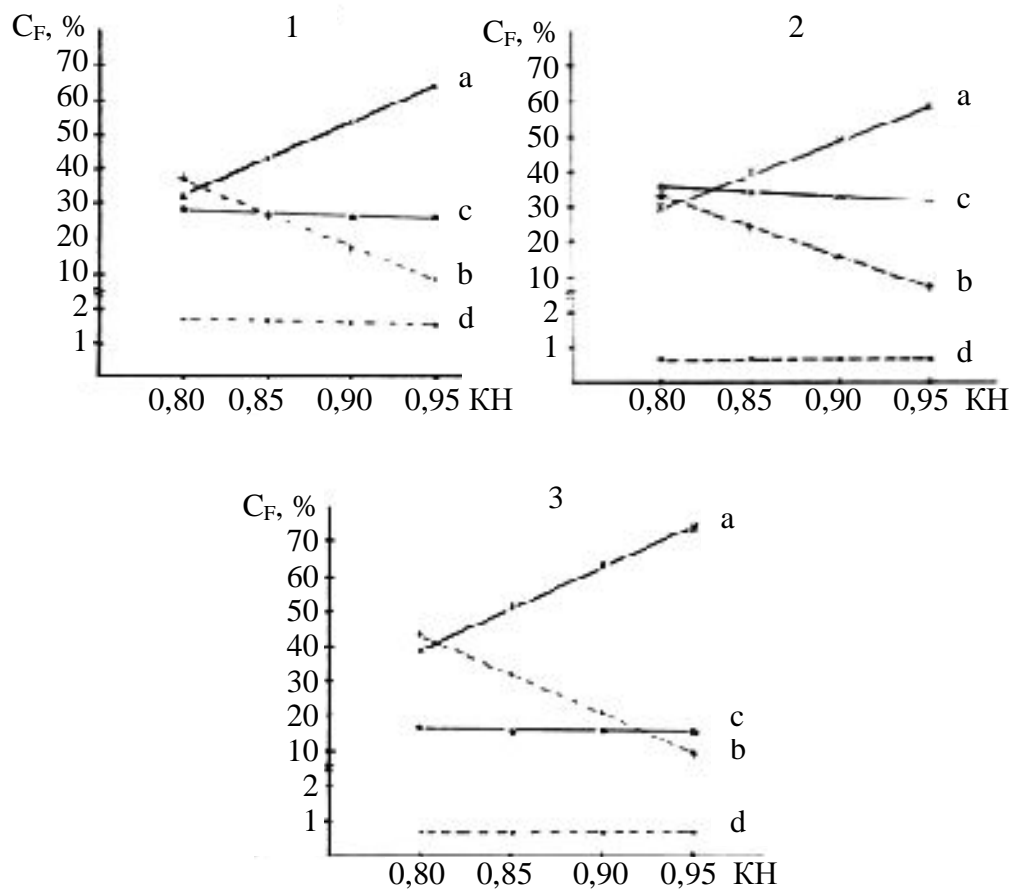


Рис. 3 – Залежність концентрації кристалічних фаз клінкеру від коефіцієнту насичення: а –  $C_3S$ , б –  $C_2S$ , в –  $C_3A$ , д –  $C_4AF$  (при застосуванні: 1 – КВ-3, 2 – КС-1, 3 – КССК).

При застосуванні каоліну КС-1 із зміною КН від 0,80 до 0,95 у фазовому складі клінкера прогнозується зростання  $C_3S$  з 29,81 до 58,72 або у 2 рази та зменшення  $C_2S$  з 33,73 до 7,82 або понад у 4 рази,  $C_3A$  з 35,37 до 32,34 або на 8,57 %. Вміст  $C_4AF$  стабілізується на рівні 0,64 мас. %. При порівнянні фазового складу з клінкером, що містить каолін КВ-3, можна відзначити певні відмінності. Так, при однаковій кінетиці змін кількості новоутворень  $C_3S$  і  $C_2S$  у вказаному інтервалі варіювання коефіцієнту насичення їх вірогідна кількість при застосуванні КС-1 відносно менша (29,8 – 58,7 проти 32,6 – 63,7 та 33,7 – 7,8 проти 36,8 – 8,5 %). Прогноз кількості новоутворень  $C_3A$  у випадку застосування КС-1 зростає до рівня 35,4 – 32,3 проти 28,4 – 25,8 %, а  $C_4AF$  зменшується понад у 2 рази (0,64 проти 1,64 – 1,52 %). За фазовим складом клінкер із застосуванням каоліну КССК у порівнянні з пробами, що містять КВ-3 і КС-1, характеризується відносно більшою прогнозованою кількістю новоутворень  $C_3S$  і  $C_2S$  та суттєво меншою кількістю  $C_3A$ . Вірогідний вміст новоутворень  $C_4AF$  аналогічно із випадком застосування КС-1 становить 0,64 %.

### **Висновки.**

1. Застосування каолінів родовищ України, що відрізняються за генезисом, способом і ступенем збагачення та хіміко-мінералогічним складом, у сировинній суміші для виготовлення портландцементного клінкера є суттєвим фактором впливу на його характеристики, процеси фазових перетворень при випалі та властивості цементу як кінцевого продукту.

2. Аналіз розрахункових показників клінкера з двокомпонентних сумішей на основі волччярівської крейди свідчить про їх залежність від марки каоліну як глинистого компоненту. Менша концентрації барвних оксидів і відповідно більша білизна досягається при застосуванні каоліну типу КС-1 і КССК. При цьому спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та концентрацією барвних оксидів із мінімізацією якої при збільшенні заданого числа КН від 0,80 до 0,95.

3. У вказаному інтервалі варіювання КН прогнозний вміст основних кристалічних фаз клінкера залежить від різновиду і складу застосованого каоліну. Більше утворення  $C_3S$  і  $C_2S$  у клінкері з КССК пов'язується як із відносно більшою концентрацією кальциту і кварцу у сировинній суміші, так і з інтенсифікацією кристалічних новоутворень у присутності більш розвиненої за рахунок польового шпату рідкої фази. Кількість  $C_4AF$  – найменша у клінкері

з КССК і найбільша у клінкері з КВ-3 відповідає вмісту оксиду заліза у сировинних сумішах.

**Список літератури:** 1. *Бутт Ю.М.* Химическая технология вяжущих материалов / *Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев.* – М.: Высшая школа, 1980. – 460 с. 2. *Duda W.H.* Cement Data Book: in 3 vol. / *W.H. Duda.* – Wiesbaden, Berlin: Bauverlag GmbH, 1988. – Vol. 3: Raw Material for Cement Production. – 1988. – 188 p. 3. *Taylor H.F.W.* Cement Chemistry / *H.F.W. Taylor.* – [2 ed.]. – London: Thomas Telford Publishing, 1997. – 459 p. 4. *Рояк С.М.* Специальные цементы / *С.М. Рояк, Г.С. Рояк.* – М.: Стройиздат, 1993. – 416 с. 5. *Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанов П.В.* Белый портландцемент / *А.П. Зубехин, С.П. Голованова, П.В. Кирсанов.* – Ростов-на-Дону: Ростовский гос. ун-т, 2004. – 263 с. 6. *Куковский Е.Г.* Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / *Е.Г. Куковский.* – К.: Наукова думка, 1966. – 132 с. 7. *Овчаренко Ф.Д.* Каолины Украины: справочник / [*Ф.Д. Овчаренко, Н.Н. Круглицкий, Ю.А. Русько и др.*]. – К.: Наукова думка, 1982. – 367 с. 8. *Брагіна Л.Л.* Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посіб. у 2 ч. / [*Л.Л. Брагіна, А.М. Корогодська, О.Я. Пітак та ін.*]; за ред. *М.І. Рищенко.* – Х.: Підручник: НТУ «ХПІ», 2012. – Ч. 1: Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів. – 2012. – 332 с. 9. *Зозуля П.В.* Проектирование цементных заводов / *П.В. Зозуля, Ю.А. Никифоров.* – С.-Пб.: Синтез, 1994. – 444 с. 10. Свідोцтво про реєстрацію авторського права на твір № 49371 Україна. Комп'ютерна програма «КЛІНКЕР» / *Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О.*; заявник та власник НТУ України «КПІ»; заявл. 30.05.13.

**Bibliography (transliterated):** 1. *Butt Yu.M.* Khimicheskaiia tekhnologiiia viazhushchikh matierialov (Chemical technology of binding materials) / *Yu.M. Butt, M.M. Sychov, V.V. Timashov.* – Moscow: Vysshaia shkola, 1980. – 460 p. (in Russian). 2. *Duda W.H.* Cement Data Book: in 3 vol. / *W.H. Duda.* – Wiesbaden, Berlin: Bauverlag GmbH, 1988. – Vol. 3: Raw Material for Cement Production. – 1988. – 188 p. 3. *Taylor H.F.W.* Cement Chemistry / *H.F.W. Taylor.* – [2 ed.]. – London: Thomas Telford Publishing, 1997. – 459 p. 4. *Roiak S.M.* Spetsealnye tsemienty (Special cements) / *S.M. Roiak, Hh.S. Roiak.* – Moscow: Stroizdat, 1993. – 416 p. (in Russian). 5. *Zubekhin A.P.* Belyi portlandtsement (White portlandcement) / *A.P. Zubekhin, S.P. Holovanova, P.V. Kirsanov.* – Rostov-na-Donu: Rostovskii hozudarstvennyi univiersitet, 2004. – 263 p. 6. *Kukovskii Ye.H.* Osobennosti stroeniia i fiziko – khimicheskie svoistva hlinistykh mineralov (Features of structure and physical and chemical properties of clay minerals) / *Ye.H. Kukovskii.* – Kyiv: Naukova dumka, 1966. – 132 p. (in Russian). 7. *Ovcharenko F.D.* Kaoliny Ukraine. Spravochnik (Kaolines of Ukraine: reference book) / [*F.D. Ovcharenko, N.N. Kruglitskii, Yu.A. Rus'ko et all.*]. – Kyiv: Naukova dumka, 1982. – 367 p. (in Russian). 8. *Brahina L.L.* Khimichna tekhnologiiia tugoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv u prykladakh i zadachakh: navchal'nyi posibnyk u 2 ch. (Chemical technology of refractory non-metal and silicate materials is in examples and tasks: train aid in 2 parts) / [*L.L. Brahina, A.M. Korohods'ka, O.Ya. Pitak et all.*]; za red. *M.I. Ryshchenka.* – Kharkiv: Pidrukhnyk: NTU «KhPI», 2012. – Ch. 1: Tekhnologichni rozrakhunky v khimichnii tekhnologii tugoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv. – (Part 1: Technological calculations in chemical technologies of refractory non-metal and silicate materials). – 332 p. (in Ukraine). 9. *Zozulia P.V.* Proektirovaniie tsementnykh zavodov (Planning of cement plants) / *P.V. Zozulia, Ya.A. Nikiforov.* – St.-Peterburg: Sintez, 1994. – 444 p. (in Russian). 10. Svidotstvo pro reiestratsiiu avtors'kogo prava na tvir № 49371 Ukraine. Kompiuterna programa "KLINKER" (Computer program "CLINKER") / *Svidersk'yy V.A., Cherniak L.P., Dorohan N.O.*; zaiavnyk NTU Ukraine "KPI"; reiestr. 30.05.13. (in Ukraine).

Поступила (Received) 26.08.14