Министерство образования Российской Федерации
Томский политехнический университет

«Утверждаю»
Декан ХТФ
_____ Погребенков В.М.
«___»_____ 2006 г.

Состав, свойства цементных сырьевых смесей, получение и свойства портландцементного клинкера

Методические указания
к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по курсу
«Технология цемента»

Томск 2006

УДК 666.9

Состав, свойства цементных сырьевых материалов, получение и свойства портландцементного клинкера. Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по курсу «Технология цемента». – Томск: Изд. ТПУ, 2006. – 32 с.

Составитель: д.т.н., профессор Лотов В.А.

Рецензент: д.т.н., профессор Верещагин В.И.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры технологии силикатов 2006 г.

Зав. кафедрой ТС В.И.Верещагин

Председатель методической комиссии к.т.н., доцент Н.В.Ушева

Введение

Основной целью настоящих методических указаний является получение студентами практических навыков и закрепление знаний по теоретическому курсу «Технология цемента».

Современный цементный завод является высокомеханизированным предприятием, оснащенным сложным технологическим оборудованием, выпускающим цементы различного ассортимента для нужд народного хозяйства. Управление сложным технологическим процессом получения цемента с заданными строительно-техническими свойствами можно осуществить только при детальном знании процессов, происходящих на различных технологических стадиях переработки исходных сырьевых материалов и их смесей. Второй важной составляющей управления качеством получаемого продукта является знание технологического регламента, оптимальные значения и пределы изменений основных контролируемых параметров на каждой технологической стадии процесса. Часть этих знаний можно приобрести при выполнении лабораторных работ по дисциплине «Технология цемента», охватывающего весь технологический цикл процесса получения цемента, начиная с расчетов и приготовления сырьевой смеси и заканчивая получением клинкера, цемента и исследованием его основных строительно-технических свойств.

Лабораторная работа № 1

Расчет состава цементной сырьевой смеси

Цель работы: рассчитать сырьевую смесь для получения клинкера с заданными характеристиками из сырьевых компонентов с известным химическим составом и определить количественное соотношение этих компонентов.

1.Общие положения

При изготовлении портландцемента (ПЦ) сырьевая смесь составляется из 2-4 компонентов. В качестве основных используются карбонатный и глинистый компоненты, а требуемый химический состав сырьевой смеси достигается путем введения корректирующих добавок. Правильно произведенный расчет сырьевой смеси является одним из важнейших условий получения клинкера с заданными характеристиками. Расчет сырьевой смеси заключается в определении соотношений между ее компонентами на основе химического состава сырьевых материалов и заданных характеристик клинкера.

Состав и свойства портландцементного клинкера предопределяется следующими характеристиками:

- химическим составом клинкера;
- значениями коэффициента насыщения и модулей;
- содержанием основных клинкерных минералов.

Содержание главных оксидов в клинкере колеблется в следующих пределах: CaO - 62-67 %, SiO_2 – 20-24 %, Al_2O_3 – 4-7 %, Fe_2O_3 – 2-5 %, MgO, SO_3, R_2O и др. – 1,5-4 %. Коэффициент насыщения КН колеблется в пределах 0,8 – 0,95, силикатный модуль n = 1,7 – 3,5, глиноземный модуль p=1,0-3,0. Величины КН и модулей определяют по следующим формулам:

$$КН = \frac{CaO - 1{,}65Al_2O_3 - 0{,}35Fe_2O_3 - 0{,}7SO_3}{2{,}8 \cdot SiO_2};$$

$n = SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$; $p = Al_2O_3/Fe_2O_3$,

где CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 – содержание оксидов в клинкере, %.

Содержание основных клинкерных минералов в обычном клинкере колеблется в следующих пределах: C_3S – 40-60 %, C_2S – 15-35 %, C_3A – 4-14 %, C_4AF – 10-18 %.

Наиболее распространенным является способ расчета по значениям КН и модулей. При расчетах необходимо соблюдать следующие условия:

1 – число сырьевых компонентов должно быть на единицу больше числа заданных характеристик;

2 – для удобства расчетов и повышения их точности химический состав каждого компонента сырьевой смеси пересчитывают на 100%;

3 – для упрощения расчетов содержание меньшего по количеству компонента принимается равным единице;

4 – точность расчетов трехкомпонентной сырьевой смеси – до 0,01%, четырехкомпонентной – до 0,001%.

При расчете трехкомпонентной сырьевой смеси задаются двумя характеристиками клинкера: КН и одним из модулей (n, p).
Принимая, что в сырьевой смеси на 1 в.ч. третьего компонента приходится X в.ч. карбонатного (первого) и Y в.ч. глинистого (второго) у компонентов, запишем следующие равенства:

$$C_0=\frac{xC_1+yC_2+C_3}{x+y+1};\ A_0=\frac{xA_1+yA_2+A_3}{x+y+1};\ S_0=\frac{xS_1+yS_2+S_3}{x+y+1};\ F_0=\frac{xF_1+yF_2+F_3}{x+y+1};$$

где C_0, A_0, S_0, F_0 – содержание оксидов в сырьевой смеси, %;
C_1, C_2, C_3 и т.п. – содержание оксидов в исходных сырьевых компонентах смеси, %.

Подставляя полученные значения в формулу для расчета КН и n,

$$\text{КН} = \frac{C_0-1{,}65A_0-0{,}35F_0}{2{,}8S_0}, \qquad n = \frac{S_0}{A_0+F_0}$$

получим систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными:

$$x(C_1 - 2{,}8S_1\cdot\text{КН} - 1{,}65\,A_1 - 0{,}35F_1) + (C_2 - 2{,}8S_2\cdot\text{КН} - 1{,}65A_2 - 0{,}35\,F_2) = 2{,}8S_3\cdot\text{КН} + 1{,}65A_3 + 0{,}35\,F_3 - C_3;$$

$$x(S_1 - nA_1 - nF_1) + y(S_2 - nA_2 - nF_2) = nA_3 + nF_3 - S_3.$$

Для удобства расчетов примем следующие обозначения:

$$a_1 = C_1 - 2{,}8S_1\text{КН} - 1{,}65A_1 - 0{,}35F_1;\ a_2 = S_1 - nA_1 - nF_1;$$
$$b_1 = C_2 - 2{,}8S_2\text{КН} - 1{,}65A_2 - 0{,}35F_2;\ b_2 = S_2 - nA_2 - nF_2;$$
$$c_1 = 2{,}8S_3\text{КН} + 1{,}65\,A_3 + 0{,}35\,F_3 - C_3;\ c_2 = nA_3 + nF_3 - S_3.$$

Подставляя эти сокращенные обозначения в линейные уравнения, получим:

$$a_1x + b_1y = c_1; \qquad a_2x + b_2y = c_2.$$

Решение этой системы уравнений дает возможность определить значения x и y:

$$x = \frac{c_1b_2-c_2b_1}{a_1b_2-a_2b_1}; \qquad y = \frac{a_1c_2-a_2c_1}{a_1b_2-a_2b_1}.$$

2. Пример расчета трехкомпонентной сырьевой смеси

Химический состав исходных сырьевых материалов, пересчитанный на 100 %, представлен в таблице

Компоненты	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	П.п.п.	Сумма
Известняк	0,69	1,15	0,52	54,15	0,49	0,12	42,88	100,00
Глина	73,79	14,98	3,65	2,71	1,75	0,29	2,83	100,00
Пиритные огарки	13,94	1,44	78,40	2,10	0,22	3,10	0,80	100,00

Задаемся значениями КН = 0,9 и n = 2,3.
Определяем значения коэффициентов:

a_1 = 54,15 – 2,8·0,69·0,9 – 1,65·1,15 – 0,35·0,52 = 50,33;
b_1 = 2,71 – 2,8·73,79·0,9 – 1,65·14,98 – 0,35·3,65 = - 209,24;
c_1 = 2,8·13,94·0,9 + 1,65·1,44 + 0,35·78,40 – 2,10 = 62,85;
a_2 = 0,69 – 2,3·1,15 – 2,3·0,52 = - 3,16;
b_2 = 73?79 – 2,3·14,98 – 2,3·3,65 = 30,94;
c_2 = 2,3·1,44 + 2,3·78,40 – 13,94 = 169,69.
Определяем соотношение между компонентами:

$$x = \frac{62{,}85 \cdot 30{,}94 - 169{,}69(-209{,}24)}{50{,}33 \cdot 30{,}94 - (-3{,}16)(-209{,}24)} = 41{,}80;$$

$$y = \frac{50{,}33 \cdot 169{,}69 - (3{,}16) \cdot 62{,}85}{50{,}33 \cdot 30{,}94 - (-3{,}16)(-209{,}24)} = 9{,}75.$$

Следовательно, в сырьевой смеси на 1 в.ч. огарков приходится 41,80 в.ч. известняка и 9,75 в.ч. глины. В процентном количестве это составит:

$$\text{Известняк} = \frac{41{,}80 \cdot 100}{41{,}80 + 9{,}75 + 1} = 79{,}54\%;$$

$$\text{Глина} = \frac{9{,}75 \cdot 100}{41{,}80 + 9{,}75 + 1} = 18{,}55\%;$$

$$\text{Огарки} = \frac{1 \cdot 100}{41{,}80 + 9{,}75 + 1} = 1{,}91\%.$$

Подсчет химического состава сырьевой смеси и клинкера представлен в таблице

Материал	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	П.п.п.	Сумма
Известняк - 79,54%	0,55	0,91	0,41	43,07	0,39	0,10	34,11	79,54
Глина – 18,55%	13,69	2,78	0,68	0,50	0,32	0,05	0,53	18,55
Огарки – 1,91%	0,26	0,03	1,50	0,04	0,01	0,06	0,01	1,91
Сырьевая смесь	14,50	3,72	2,59	43,61	0,72	0,21	34,65	100,00
Клинкер $k=\frac{100}{100-ппп}=1{,}530456$	22,21	5,69	3,96	66,74	1,09	0,31	-	100,00

Определяем значения КН и модулей:

$$\text{КН} = \frac{66{,}74 - 1{,}65 \cdot 5{,}69 - 0{,}35 \cdot 3{,}94}{2{,}8 \cdot 22{,}21} = 0{,}90;$$

$$n = \frac{22{,}21}{5{,}69 + 3{,}96} = 2{,}30; \qquad p = \frac{5{,}69}{3{,}96} = 1{,}44.$$

Совпадение заданных и расчетных значений КН и n свидетельствует о правильности проведенного расчета.

3. Расчетный минералогический состав клинкера

Производим пересчет химического состава клинкера при условии, что сумма C + A + F + S = 100%.

Пересчетный коэффициент $k_1 = \frac{100}{100-(MgO+SO_3)} = \frac{100}{98,6} = 1.0142$

$CaO = 66,74 \cdot 1,0142 = 67,68\%$; $SiO_2 = 22,21 \cdot 1,0142 = 22,52\%$;
$Al_2O_3 = 5,69 \cdot 1,0142 = 5,77\%$; $Fe_2O_3 = 3,96 \cdot 0,0142 = 4,02\%$.

Содержание минералов в клинкере определяется по формулам:

$C_3S = 4,07C - 7,6S - 6,72A - 1,42F = 4,07 \cdot 67,68 - 7,6 \cdot 22,52 - 6,72 \cdot 5,77 - 1,42 \cdot 4,02 = 59,82\%$;

$C_2S = 8,6S + 5,07A + 1,07F - 3,07C = 8.6 \cdot 22,52 + 5,07 \cdot 5,77 + 1,07 \cdot 4,02 - 3,07 \cdot 67.68 = 19,45\%$;

$C_3A = 2,65A - 1,70F = 2,65 \cdot 5,77 - 1,7 \cdot 4,02 = 8,46\%$;

$C_4AF = 3,04F = 3,04 \cdot 4,02 = 12,22\%$.

4. Количество жидкой фазы, образующейся при обжиге клинкера

Расчет производится по формуле:

$L = 1,12C_3A + 1,35C_4AF + MgO + SO_3.\%$;

$L = 1,12 \cdot 8,46 + 1,35 \cdot 12,22 + 1,09 + 0,31 = 28,62\%$

5. Выводы по работе

Примечание: при наличии компьютерной программы для расчета сырьевой смеси необходимо рассчитать сырьевые смеси при переменных значениях КН и модулей и выявить взаимосвязь между основными характеристиками клинкеров.

Лабораторная работа № 2

Приготовление сырьевой смеси для получения клинкера

Цель работы: используя данные расчета компонентного состава сырьевой смеси, приготовить сырьевую смесь, обеспечивающую получение клинкера с расчетными характеристиками.

Выполнение работы

Сырьевая смесь в количестве 500-1000 г готовится из предварительно измельченных до $S_{уд} \approx 3000$ см^2/г и высушенных сырьевых компонентов. Известняк, глина и корректирующая добавка отвешиваются на технических весах в необходимом количестве с точностью до 0,01 г, после чего объединяются и тщательно перемешиваются в фарфоровой ступке, либо в лабораторной шаровой мельнице в течение 30 минут. После перемешивания сырьевая смесь пересыпается в пластиковые бутылки с пробками и помещается на хранение. В дальнейшем приготовленная сырьевая смесь используется для

определения ее важнейших технологических характеристик и получения портландцементного клинкера.

Примечание: приготовленная сырьевая смесь подвергается термическому анализу (ТГ И ДТА анализы).

Лабораторная работа № 3

Определение влажности сырьевого шлама

Цель работы: освоить методику определения влажности шлама.

1. Общие положения

Для цементных заводов, работающих по мокрому способу производства, большое значение имеет влажность сырьевого шлама, которая должна обеспечивать необходимые значения текучести или реологических свойств. Абсолютная влажность шламов на разных заводах предопределяется физико-химическими свойствами используемого сырья и составляет 30-45% при среднегодовом отклонении от оптимального значения ± 2%.

При недостаточном количестве воды, сырьевой шлам будет малоподвижным (низкая текучесть, большая вязкость), что потребует увеличение расхода воздуха и механической энергии на его перемешивание в шламобассейнах, транспортировку с помощью шламовых насосов по трубопроводам во вращающуюся печь. Избыток воды в шламе приводит к увеличению удельного расхода топлива на его сушку. Установлено, что снижение влажности шлама на 1% приводит к уменьшению удельного расхода топлива на обжиг также на 1%.

Центральная заводская лаборатория или лаборатория сырьевого цеха осуществляют оперативный технологический контроль за влажностью шлама путем отбора не реже 1 раза в час проб шлама из течек мельниц, шламобассейна и шламового питателя печи. По результатам этих анализов производится оперативная корректировка влажности шлама в соответствии со значением, предусмотренным технологической картой.

2. Методика выполнения работы

5-10 г навески сырьевой смеси помещается в фарфоровую чашку, куда с помощью бюретки и при постоянном перемешивании приливается до 2-4 мл воды. Полученный шлам переносится в предварительно высушенный и взвешенный стеклянный бюкс емкостью не менее 50 мл, бюкс закрывают крышкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. После взвешивания бюкс с навеской шлама и со снятой крышкой помещается в

сушильный шкаф, где его выдерживают при температуре 105-110°С в течение 2-3 часов, затем накрывают крышкой и переносят из сушильного шкафа для охлаждения в эксикатор с решеткой, на дно которого насыпан хлористый кальций.

После остывания бюкс с закрытой крышкой взвешивается, результат записывается и вновь с открытой крышкой помещается в сушильный шкаф на 30 минут. Операции взвешивания и сушки повторяются до достижения бюксом с навеской постоянного веса.

Влажность шлама определяется по формулам:

$$W_0 = \frac{(g_1 - g_2)100}{g_1 - g_0},\% ; \qquad W_a = \frac{(g_1 - g_2)100}{g_2 - g_0},\% ,$$

где W_0 – относительная влажность шлама, %;

W_a – абсолютная влажность шлама, %;

g_0 – вес пустого сухого бюкса, г;

g_1 – вес бюкса с навеской влажного шлама, г;

g_2 – вес бюкса со шламом, высушенным до постоянного веса, г.

Относительная влажность характеризует процентное содержание влаги в пересчете на абсолютно сухой шлам.

Взаимосвязь между этими влажностями можно выразить с помощью формул:

$$W_0 = \frac{W_a \cdot 100}{100 + W_a},\% ; \qquad W_a = \frac{W_0 \cdot 100}{100 - W_0},\% .$$

После выполнения работы по полученным результатам делаются необходимые выводы.

Лабораторная работа № 4

Определение тонкости помола сырьевой смеси

Цель работы: определить частные остатки на контрольных ситах № 02 и № 008 для приготовленной сырьевой смеси и сделать выводы об ее технологических свойствах.

1. Общие положения

Тонкость помола сырьевой смеси определяют в заводской лаборатории одновременно с влажностью шлама в пробах, отобранных из мельниц, шламобассейнов и шламовых питателей.

Тонкость помола сырьевой смеси оказывает большое влияние не только на ее реакционную способность в процессе обжига, но и на свойства шлама. При очень тонком помоле увеличивается удельный расход электроэнергии на помол, снижается производительность мельниц и увеличивается износ их бронефутеровки и мелющих тел, уменьшается текучесть (подвижность) шлама,

возникает необходимость увеличивать его влажность, что приводит к уменьшению производительности печей и увеличению расхода топлива.

При грубом помоле ухудшаются структурно-механические и реологические свойства шлама, снижается его устойчивость, что приводит к расслоению шлама и повышению его неоднородности, увеличивается абразивный износ трубопроводов, шламовых насосов и другого технологического оборудования. У грубодисперсных смесей уменьшается реакционная способность вследствие заметного снижения усвоения в смеси оксида кальция, что приводит к недожогу смеси и получению клинкера с повышенным содержанием свободного оксида кальция. Поэтому тонкость помола сырьевой смеси является важнейшим технологическим параметром, тщательно контролируемым на каждом цементном заводе.

2. Методика выполнения работы

В фарфоровой чашке приготавливается 90-100 г шлама с известной влажностью, после чего переносится в стеклянный стакан и взвешивается на технических весах с точностью до 0,1 г. Масса навески влажного шлама определяется по разности.

При выполнении работы используются стандартные контрольные сита № 02 (размер отверстий в свету 0,2 мм) и № 008 (размер отверстий в свету 0,08 мм). Набор сит собирается таким образом, чтобы сито № 02 располагалось над ситом № 008. С помощью чистой ложечки шлам из стакана переносится небольшими порциями на верхнее сито, на которое одновременно подается вода из колбы-промывалки или из водопроводного крана. При этом необходимо следить за тем, чтобы вода не переполняла верхнее сито и не разбрызгивалась поверх сита. Аналогичные меры предосторожности необходимо соблюдать и при прохождении воды через нижнее сито. Для ускорения прохождения воды и частиц шлама через сито можно применять мягкую кисточку для взмучивания шлама. После промывания основной порции шлама в верхнее сито переносится остаток шлама из стакана путем тщательного смыва его со стенок стакана и с ложки струей воды. Далее остаток на сите № 02 тщательно промываем водой над ситом № 008, остаток на котором также тщательно промывается. Процесс отделения фракций можно считать законченным, если через сито проходит чистая, незамутненная вода.

Сита с оставшимися на них фракциями частиц помещаются в сушильный шкаф и высушиваются при температуре 100-110°С в течение 1,5 часов. После сушки и охлаждения каждая фракция частиц с помощью мягкой кисточки и легкого постукивания сит о жесткую поверхность переносится на отдельные кальки и взвешиваются на технических весах с точностью 0,01 г.

Расчет частных остатков на ситах выражается в процентах на сухое вещество и производится по формуле:

$$R = \frac{P_1 \cdot 100}{P_0(100 - W_a)} \cdot 100,\%,$$

где R – содержание частного остатка на сите № 02 или № 008, %;

P_1 – масса сухого остатка на сите, г;
P_0 – масса навески влажного шлама,г;
W_a – абсолютная влажность шлама, %.
Допустимые значения R_{02}<2%; R_{008} = 8-14%.

Выводы по работе: на основе полученных результатов прогнозируются реологические свойства шлама и реакционная способность сырьевой смеси.

Лабораторная работа № 5

Определение удельной поверхности дисперсных материалов

Цель работы: определить удельную поверхность сырьевой смеси и рассчитать среднеповерхностный размер частиц.

1. Общие положения

Удельная поверхность является важнейшей характеристикой дисперсности (раздробленности) порошкообразных материалов и определяется отношением поверхности всех частиц к их объему или массе. Допустим, что все частицы имеют одинаковый диаметр $d_{ср}$ и число их равно n. Тогда поверхность единицы объема материала S_v составит:

$$S_v = 6n\pi d^2_{ср}/n\pi d^3_{ср} = 6/d_{ср}\ ,\ см^2/см^3,$$

а единицы массы – $S_m = 6/d_{ср}\cdot\rho_и$, $см^2/г$,
где $\rho_и$ – истинная плотность материала частиц, $г/см^3$.
Из последнего выражения легко определяется условный, среднеповерхностный размер частиц:

$$d_{ср} = \frac{6}{S_m \cdot \rho_и},\ см.$$

2. Методика выполнения работы

В основе достаточно распространенного метода определения удельной поверхности лежит зависимость воздухопроницаемости слоя материала от его дисперсности. Этот метод основан на измерении сопротивления, оказываемого воздуху, просасываемому через слой уплотненного материала определенной толщины и площади поперечного сечения.

В измерительной технике применяются два варианта прибора для определения воздухопроницаемости: прибор ПСХ – 2 и прибор Товарова. При выполнении настоящей работы используется прибор Товарова, в котором постоянство расхода воздуха, просасываемого через слой порошка, поддерживается при помощи склянки Мариотта (делительной воронки), из

которой вода через наконечник с краном сливается в мерный стаканчик. Перепад давления воздуха в слое измеряется при помощи одноколенного манометра с резервуаром, в который заливается подкрашенная вода. При стационарном режиме течения воздуха через слой порошка уровень жидкости в трубке манометра должен оставаться постоянным. Склянка Мариотта соединена резиновой трубкой со штуцером измерительной кюветы. Температура воздуха измеряется термометром.

Кювета представляет собой металлическую гильзу с поперечным сечением 4,91 см^2, разделенную опорной решеткой на нижнюю и верхнюю камеры. Над решеткой располагается слой испытуемого порошка, который уплотняется плунжером с центральным каналом и отверстиями в нижней части. Высота слоя контролируется и измеряется по шкале на поверхности гильзы при помощи нониуса, укрепленного на плунжере.

Перед проведением определения заполняют сосуд Мариотта водой и закрывают резиновой пробкой. Проверяют герметичность прибора. Если все соединения герметичны, то при открытии крана из сосуда вытечет небольшой объем воды, равный объему воздуха в системе.

Вырезают из неплотной фильтровальной бумаги кружки диаметром 25 мм, один кружок кладут на перфорированное дно (решетку).

Величину навески порошка определяют по формуле:

$$G = \rho_и \cdot V(1 - П), \text{ г},$$

где $\rho_и$ – истинная плотность материала, г/см^3;

V – объем слоя материала в гильзе, см^3;

П – пористость слоя в долях единицы; П = 0,48 – 0,52.

Пробу исследуемого порошка предварительно высушивают при температуре 105-110ºС, разрушают комочки и берут навеску на технических весах с точностью до 0,01 г. Ориентировочно, масса навески составляет 10-13 г. Навеску помещают в гильзу, накрывают вторым кружком фильтровальной бумаги, вставляют плунжер в гильзу и уплотняют слой нажатием руки так, чтобы высота слоя порошка в гильзе была равной 1,5-1,8 см. Высоту уплотненного слоя измеряют с точностью до 0,1 мм и записывают. Затем штуцер гильзы присоединяют к резиновой трубке измерительной части установки.

Открывают кран сосуда с водой и первые 10-15 мл воды не учитывают. После того, как течение воды установится, включают секундомер и определяют время набора определенного объема воды в мерном стакане. Опыт повторяют 3 раза и определяют среднее значение времени истечения определенного объема воды.

Величину удельной поверхности определяют по формуле:

$$S_m = \frac{14}{\rho_и} \cdot \sqrt{\frac{1}{\mu_в}} \cdot \sqrt{\frac{П^3 \cdot F \cdot \Delta P}{(V_ж / \tau) \cdot (1 - П)^2 \cdot h}}, \text{ см}^2/\text{г},$$

где $\rho_и$ – истинная плотность материала, г/см^3;

П – пористость слоя, отн. Ед.;

$П = 1 – К_т$; $К_т = ρ_{слоя}/ρ_и$; $ρ_{слоя} = \frac{G}{hF}$, г/см^3;

G – масса, г; h – высота слоя материала в кювете, см;

ΔP – гидравлическое сопротивление слоя, см. вод. ст.;

$V_ж$ – объем жидкости, набираемой в мерный стакан, см^3 (мл);

τ- время фильтрации воздуха, равное времени истечения воды, с;

F – площадь поперечного сечения слоя материала в гильзе, см^2;

F = 4,91 см^2;

$μ_в$ – вязкость воздуха, пуаз.

Для удобства расчетов ниже приводятся значения $\sqrt{1/\mu_в}$ от температуры воздуха:

Температура, °С	16	18	20	22	24	26
$\sqrt{1/\mu_в}$	74,79	74,58	74,37	74,16	73,96	73,78

По определенному значению удельной поверхности порошка рассчитывается среднеповерхностный размер его частиц.

Выводы по работе: по значениям $S_{уд}$ и $d_{ср}$ прогнозируются технологические свойства сырьевой смеси или иных исследуемых порошков.

Лабораторная работа № 6

Определение титра сырьевой смеси

Цель работы: определить титр сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера и сделать выводы о технологических свойствах исследуемой смеси.

Необходимые реактивы и растворы: 1н титрованный раствор соляной кислоты, 0,25н титрованный раствор гидрооксида натрия, 0,2% раствор фенолфталеина.

1. Общие положения

Основные характеристики ПЦ клинкера предопределяются, прежде всего, химическим составом сырьевой смеси, поступающей на обжиг и, в частности, содержанием оксида кальция. Определение содержания CaO обычными методами химического анализа требует достаточно много времени, поэтому в практике работы многих заводских лабораторий используется один из ускоренных методов определения содержания CaO по титру.

Титр сырьевой смеси – это процентное содержание в смеси суммы $CaCO_3$+$MgCO_3$ и является важнейшим параметром оперативного технологического контроля за качеством сырьевой смеси и содержанием в ней

карбонатного компонента. При однородном химическом составе исходных сырьевых компонентов можно достаточно просто приготовить сырьевую смесь с заданным химическим составом, используя для этой цели заранее приготовленные смеси с высоким и низким титром.

Помимо определения титра сырьевой смеси, производимого лабораторией сырьевого цеха, ЦЗЛ через каждые два часа делает химический анализ смеси на содержание четырех основных оксидов и 1 -2 раза в смену проводит полный химический анализ.

Метод определения содержания CaO по титру неприменим в случаях, когда сырье содержит повышенное количество $MgCO_3$ или когда в качестве сырьевых компонентов используется нефелиновый шлам, доменный шлак и основные топливные золы, т.к. в них оксид кальция в значительной степени связан в силикаты кальция.

Оптимальное значение титра сырьевой смеси на различных заводах колеблется в пределах 75-79%.

2. Методика выполнения работы

Определение титра сырьевой смеси основано на разложении $CaCO_3$ + $MgCO_3$ соляной кислотой. При обработке навески смеси избыточным количеством соляной кислоты и оттитровывании непрореагировавшей кислоты щелочью, определяют процентное содержание карбонатов в смеси.

Сырьевая смесь (~ 3 г) помещается в фарфоровую чашку и высушивается на песчаной бане. Сушка считается законченной, когда холодное стекло, поднесенное к чашке с материалом не запотевает от конденсирующейся влаги. Высушенный материал измельчается в фарфоровой ступке, и на аналитических весах берется навеска 1 г и высыпается в коническую колбу емкостью 250 мл, в которую предварительно наливается 10 мл дистиллированной воды. После этого в колбу приливается 20 мл 1н титрованного раствора соляной кислоты и еще 30 мл дистиллированной воды, смесь нагревается до кипения со вставленной в горло колбы воронкой и кипятится еще 5 минут (не бурно). Далее воронка и горлышко колбы промывается 60 мл горячей воды, прибавляется 3-4 капли фенолфталеина и избыток кислоты оттитровывается из бюретки 0,25н раствором NaOH до появления розовой окраски.

Расчет титра производится по формуле:

$$\%CaCO_3 = \frac{(V_{HCl} - V_{NaOH}/4)\cdot T_{CaCO_3}\cdot 100}{P},$$

где V_{HCl} – объем HCl, прилитой к смеси, мл; V_{HCl} = 20мл;

V_{NaOH} – объем 0,25н раствора NaOH, пошедшей на титрование избытка HCl, мл;

¼ - коэффициент, выражающий соотношение между концентрациями растворов NaOH и HCl;

T_{CaCO3} – титр 1н раствора HCl, выраженный в граммах $CaCO_3$; T_{CaCO3} = 0,05 г $CaCO_3$;

р – навеска смеси, г.

При р = 1 г, формулу можно представить в виде:

$$\% \ CaCO_3 = (20 - \frac{V_{NaOH}}{4}) \cdot 0{,}05 \cdot 100.$$

Выводы по работе: по результатам определения титра производится сравнение расчетного и фактического содержания карбонатов в сырьевой смеси и прогнозируются ее технологические свойства.

Лабораторная работа № 7

Определение текучести сырьевого шлама

Цель работы: исследовать влияние влажности на текучесть шлама и определить оптимальное значение влажности.

1. Общие положения

Текучесть шлама является обратной величиной его вязкости и широко используется на цементных заводах, работающих по мокрому способу, в качестве важнейшего технологического параметра, по которому производится контроль процесса приготовления шлама. Необходимый уровень текучести шлама достигается при оптимальной влажности, которая колеблется в пределах 30-45% и зависит, прежде всего, от природы и физико-химических свойств глинистого и карбонатного компонентов. Кроме того, на текучесть шлама большое влияние оказывают дисперсность твердой фазы, температура шлама, соотношение компонентов сырьевой смеси, наличие различных добавок. Шлам является типичным объектом коллоидной химии, которая располагает теорией и практикой стабилизации суспензий и рекомендует использовать для регулирования текучести сырьевых шламов химические добавки двух видов: добавки-электролиты и поверхностно-активные вещества. Эффективность первых обусловлена их действием на двойной электрический слой, образующийся вокруг частиц. Электролиты уменьшают размер этого слоя, уплотняя его и высвобождая частично воду, в результате чего увеличивается количество свободной воды, ослабляющей молекулярные силы притяжения между частицами.

Действие ПАВ объясняется тем, что их молекулы адсорбируются на поверхности частиц полярным концом, а углеводородным радикалом обращены в жидкость, в результате чего вокруг частиц образуются «масляные» оболочки, ослабляющие силы взаимодействия частиц, что увеличивает не только их взаимную подвижность, но и подвижность всей системы в целом.

2. Методика выполнения работы

Определение текучести шлама проводится на текучестемере МХТИ ТН-2. Сущность определения заключается в замере изменения размера нижнего основания усеченного конуса высотой 20 мм. Такую форму шлам приобретает находясь в коническом кольце с диаметром нижнего основания – 40 мм, а верхнего – 30 мм. После снятия кольца шлам деформируется под действием силы тяжести, в результате чего размер нижнего основания конуса шлама увеличивается.

На технических весах с точностью до 0,01 г отвешивается 50 г сухого шлама, навеска пересыпается в фарфоровую чашку и с помощью бюретки приливается вода в количестве, обеспечивающем при тщательном перемешивании получение тестообразного материала.

Текучестемер МХТИ представляет собой металлический диск диаметром 215 мм и толщиной 12 мм, который с помощью регулировочных винтов устанавливается в строго горизонтальном положении. На этот диск сверху накладывается круглая шкала, представляющая собой ряд концентрических окружностей, нанесенных на белую бумагу. Окружности отстоят одна от другой на расстоянии 1 мм (диаметр отличается на 2 мм). Диаметр наибольшей окружности – 150 мм, а наименьшей – 40 мм, равный внутреннему диаметру конического кольца. Для защиты на шкалу помещается диск из зеркального стекла диаметром 190 мм и толщиной 3 мм. Коническое кольцо устанавливают на стекло расширенной частью вниз точно по центру круговой шкалы. Кольцо заполняют приготовленным шламом до верхнего обреза, поверхность выравнивают ножом или шпателем. Берут кольцо двумя пальцами и быстро, но без рывка, поднимают его вертикально вверх. Шлам при этом принимает форму неправильного конуса. Текучесть шлама определяется по диаметру расплывшегося конуса на стекле с точностью до 1 мм в четырех взаимно перпендикулярных направлениях. Средняя величина из этих четырех измерений характеризует текучесть шлама. При нормальной текучести диаметр расплыва конуса шлама составляет 45± 2 мм.

Если расплыв шлама будет меньше этой величины, то шлам лопаточкой снимается со стекла текучестемера, помещается в фарфоровую чашку и перемешивается с общей массой исследуемого шлама, к которому добавляется расчетное количество воды и производится повторное определение его текучести.

3. Расчет количества воды для получения шлама с заданной влажностью

Абсолютная влажность шлама характеризует количество воды, приходящееся на 100 г сухого материала. Для приготовления шлама с начальной влажностью, например, 40%, к 50 г сухого шлама необходимо прилить 20 мл воды. Для приготовления шлама с влажностью 42% к шламу с 40% влажности необходимо прилить воды в количестве:

$$B = \frac{W_2 \cdot P}{100} - \frac{W_1 \cdot P}{100} = \frac{(W_2 - W_1) \cdot P}{100};$$

$$B = \frac{(42 - 40) \cdot 50}{100} = 1 \text{ мл},$$

где р – навеска сухого шлама, г;

W_1, W_2 - соответственно абсолютная влажность шлама в начальном и конечном состоянии, %.

Выводы по работе: на основе полученных значений текучести шлама делаются выводы о его технологических свойствах.

Лабораторная работа № 8

Определение структурно-механических характеристик сырьевого шлама

Цель работы: определить значение вязкости и предельных напряжений сдвига при различной влажности шлама.

1. Общие положения

Сырьевые шламы представляют собой суспензию, состоящую из карбонатного, глинистого компонентов и воды. Соотношение между карбонатным и глинистым компонентом колеблется в пределах 1:3 или 1:4 при влажности суспензии 30-45 %. Сырьевые шламы относятся к полидисперсным системам, содержащим частицы размером от 200 до 3 мкм, с преобладающим содержанием (50-70 %) частиц размером 10-3 мкм.

Двухфазные дисперсные системы (Т+Ж) с высокой концентрацией и дисперсностью частиц твердой фазы способны образовывать устойчивые структуры, обладающие определенными механическими свойствами – прочностью, упругостью, пластичностью, вязкостью. Совокупность этих свойств, характеризующих образовавшуюся структуру, называют структурно-механическими свойствами и используют их при инструментальном контроле технологических свойств шламов, суспензий, паст и других влажных дисперсных систем.

Наиболее широкое распространение для оценки упруго-вязких (реологических) свойств дисперсных систем получили вязкость и предельное напряжение сдвига. Вязкость характеризует величину сил трения, которые возникают при перемещении одного слоя жидкости относительно другого и численно равна силе, которую нужно приложить к системе, чтобы обеспечить определенную разность скоростей двух параллельных слоев жидкости, отстоящих друг от друга на определенном расстоянии. Величина, обратная вязкости, называется текучестью.

Отношение силы к площади, к которой она приложена, называется давлением. Под действием давления в объекте его приложения возникают

напряжения, численно равные приложенному давлению. Эти напряжения вызывают в материалах деформации растяжения, сжатия или сдвига. Растяжение или сжатие происходит под действием нормальных напряжений, а сдвига – под действием касательных или тангенциальных. Наиболее полную характеристику структурированных систем дает исследование деформации сдвига. Различают два вида предельных напряжений сдвига: статическое и динамическое.

Предельное статическое напряжение сдвига – это напряжение, при котором начинают разрушаться структурные связи в системе и появляются признаки относительного перемещения ее структурных элементов.

Предельное динамическое напряжение сдвига – это напряжение, при котором происходит практически полное разрушение структуры системы.

2. Методика выполнения работы

Для определения структурно-механических свойств сырьевых шламов широко используются вискозиметры РВ-8 системы профессора М.П.Воларовича. Вискозиметр состоит из внутреннего вращающегося цилиндра (ротора) (r = 1.6 см) и внешнего неподвижного цилиндра (статора) (r = 1.9 см), имеющих между собой зазор кольцевой формы с размером 0,3 см. Ротор приводится во вращение посредством системы, состоящей из вала, шкива (R = 2,23 см), нити, блоков и груза. Для прекращения вращения применяют тормоз. Вращающийся цилиндр имеет на поверхности деления, по которым контролируют глубину его погружения в шлам.

Сырьевой шлам в количестве 30 см^3 (в этом случае глубина погружения ротора в шлам составляет 7 см) заливают в тщательно вымытый и сухой внешний стакан, который вставляют в прорезь крышки и укрепляют его поворотом слева направо. После этого снова снимают нагруженный цилиндр, для того, чтобы по шкале внутреннего цилиндра точно определить глубину его погружения в шлам. Вновь закрепляют стакан и на обе чашки кладут минимальный одинаковый груз (например, по 1 г), закрепляют втулку шкива при помощи тормоза и наматывают нить, вращая шкив по часовой стрелке. Следят за тем, чтобы витки ложились по возможности параллельно друг другу.

Устанавливают стрелку вблизи какого-либо деления на лимбе и, опустив тормоз, приводят внутренний цилиндр во вращение, фиксируя время, в течение которого цилиндр совершит 4-6 оборотов. После окончания измерений закрепляют тормоз и наматывают нить. Измерение при каждой нагрузке проводят не менее трех раз. Опыты повторяют при постепенном увеличении груза на 2 г до тех пор, пока удается достаточно точно фиксировать время целого числа оборотов. После окончания измерений снимают стакан, удаляют из него шлам, промывают водой, с ротора шлам удаляют влажной тряпкой, после чего оба цилиндра насухо протираются и оставляют прибор в собранном виде.

3. Обработка результатов измерений

После усреднения полученных данных и расчета угловой скорости строится график зависимости скорости вращения от приложенной нагрузки (рис. 1).

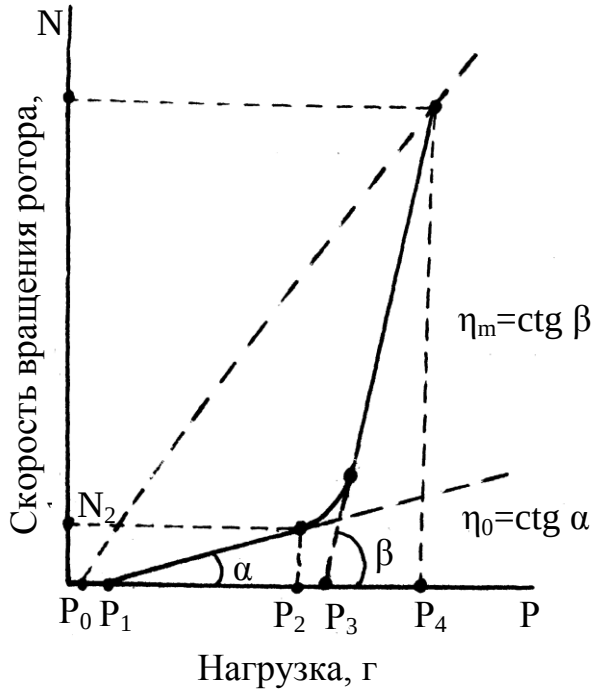

Рис. 1. Схема для расчета основных показателей структурно-механических свойств шлама.

P_0 – нагрузка, преодолевающая силу трения в подшипниках, г;
P_1 – условный статический предел текучести, г;
P_2 – условная граница практически неразрушенной структуры, г;
P_3 – условный динамический предел текучести, г;
P_4 – условная граница предельно разрушенной структуры, г;
η_0 – условная вязкость неразрушенной структуры;
η_m – условная вязкость предельно разрушенной структуры.

Условный статический предел текучести $Q_{ст}$ рассчитывается по формуле:

$$Q_{ст} = K(P_1 - P_0),\ \text{дин/см}^2;\ 1\text{дин/см}^2 = 0{,}1\ \text{Па}.$$

Условный динамический предел текучести $Q_д$ рассчитывается по формуле:

$$Q_д = K(P_3 - P_0),\ \text{дин/см}^2.$$

Значение константы прибора К определяется по формуле:

$$K = \frac{R \cdot g}{2\pi r_1^2 h + \pi r_1^3 / 2},$$

где R – радиус шкива прибора, см; R = 2.23 см;
g – ускорение свободного падения, см/с^2, g = 981 см/с^2;
r_1 – радиус внутреннего цилиндра, см; r_1 = 1,6 см;
h – глубина погружения внутреннего цилиндра в шлам, см.

После подстановки цифровых значений в формулу, получим:

$$K = \frac{2187{,}63}{16.07h + 6.43}.$$

Условная вязкость неразрушенной структуры определяется по формуле:

$$\eta_0 = \text{ctg}\,\alpha = \frac{K_1(P_2 - P_1)}{N_2}, \text{ пз}; \qquad 1 \text{ пз (пуаз)} = 0{,}1 \text{ Па·с}.$$

Условная вязкость предельно разрушенной структуры определяется по формуле:

$$\eta_m = \text{ctg}\beta = \frac{K_1(P_4 - P_3)}{N_4}, \text{ пз.}$$

Значение константы прибора K_1 определяется по формуле:

$$K_1 = \frac{R \cdot g}{8\pi^2\left(\frac{r_1^2 \cdot r_2^2 \cdot h}{r_2^2 - r_1^2} + \frac{r_1^3 \cdot r_2^3}{r_2^3 - r_1^3}\right)},$$

где r_2 – радиус внешнего цилиндра, см.

Подставляя цифровые значения в эту формулу, получим:

$$K_1 = \frac{2187.63}{694h + 802}.$$

По найденным значениям пределов текучести и вязкости можно определить пластичность шлама по Воларовичу, характеризующую способность структур к восстановлению в процессе деформации.

Статическая пластичность шлама:

$$П_с = \frac{Q_{сп}}{\eta_0}, \text{ с}^{-1}.$$

Динамическая пластичность:

$$П_д = \frac{Q_д}{\eta_m}, \text{ с}^{-1}.$$

Чем меньшими значениями $П_с$ и, особенно, $П_д$ будет обладать шлам, тем выше будет его устойчивость и текучесть.

Выводы по работе: оценить полученные значения структурно-механических свойств шлама и какие меры необходимо предпринять для регулирования его свойств.

Лабораторная работа № 9

Обжиг сырьевой смеси и получение ПЦ клинкера

Цель работы: обжечь сырьевую смесь по заданному температурному режиму с максимальной температурой обжига 1450°С.

1. Общие положения

Обжиг сырьевой смеси является важнейшей технологической стадией при производстве цемента. При термическом воздействии в сырьевой смеси происходит разложение глинистого и карбонатного компонентов, протекают

реакции образования минералов клинкера в твердой фазе, а при появлении расплава, т.е. в присутствии жидкой фазы, образуется основной клинкерный минерал – трехкальциевый силикат. В результате обжига образуется качественно новый продукт – клинкер, качество которого зависит от полноты усвоения сырьевой смесью свободного оксида кальция и минерального состава.

2. Методика выполнения работы

Сухая сырьевая смесь в количестве 200-300 г увлажняется водой до 8-10% и тщательно перемешивается. Из увлажненной смеси с помощью пресс-формы и гидравлического пресса изготавливаются брикеты цилиндрической или кубической формы. Изготовленные брикеты помещаются в капсели, изготовленные из высокоогнеупорных материалов – корунда, алунда, хромомагнезита. Для исключения возможного прилипания брикетов на дно капселя предварительно насыпается монослоем хромомагнезитовая крошка с размером частиц 3-5 мм и на этот слой аккуратно устанавливаются брикеты с зазором не менее 5 мм.

Капсель с образцами желательно накрыть крышкой или пластинкой из огнеупорного материала, после чего он помещается в лабораторную печь с силитовыми нагревателями. При отсутствии капселей можно использовать корундовые тигли или плоские пластины из шамота или хромомагнезита толщиной 10-30 мм с обязательной подсыпкой хромомагнезитовой крошки. Режим нагрева определяется преподавателем, при этом время изотермической выдержки при температуре 1450°С должно быть не менее 30-60 минут.

Температура в печи контролируется платино-платинородиевой термопарой. После изотермической выдержки капсели или тигли с образцами извлекаются из печи с целью быстрого охлаждения клинкера от температуры 1300°С для предотвращения распада C_3S и модификационного перехода β-$C_2S \rightarrow \gamma$-C_2S.

После остывания образцов клинкера проводится описание их внешнего вида: плотности спека, степени сохранности первоначальной формы, наличия оплавленных участков, вида и количества трещин, степени рассыпаемости (если наблюдается), характера окраски и ее однородности.

Полученный клинкер, упакованный в полиэтиленовый пакет, хранится в эксикаторе и используется в дальнейшем для определения в клинкере свободного оксида кальция этилово-глицератным способом, минерального состава клинкера методом рационального химического анализа (лаборатория по ХТВМ), рентгенофазового и микроскопического анализов.

Лабораторная работа № 10

Микроскопическое исследование структуры клинкера

Цель работы: ознакомиться с методикой изготовления аншлифов, дать общее описание микроструктуры клинкера и определить приблизительно содержание алита, белита и промежуточного вещества.

1. Общие положения

Микроскопический метод анализа, проводимый в лаборатории цементного завода, является одним из наиболее точных и оперативных методов контроля процесса получения клинкера и позволяет дать визуальную оценку характера образующейся его микроструктуры. Этот метод анализа позволяет через 5-10 минут после изготовления шлифов установить причины нарушения технологического процесса.

2. Методика выполнения работы

Отбираются образцы клинкера, имеющие плоскую исходную поверхность или поверхность излома и шлифуются на абразивном круге или наждачной шкурке до получения плоской поверхности. Затем берется стеклянная пластина размером 15х15 см или 20х20 см и на поверхность этой пластины наносится небольшое количество эльборовой или алмазной пасты. Предварительно отшлифованной поверхностью образец приводится в соприкосновение с пастой на стекле и, вручную, совершая круговые движения диаметром 3-6 см, производится дальнейшая шлифовка образца. После получения качественной гладкой поверхности шлифование продолжают на листе плотного ватмана с нанесенной шлифовальной пастой. Лист ватмана должен также находиться на стеклянной подложке или другой плоской поверхности. При совершении круговых движений с прижимом образца к шлифовальной поверхности происходит постепенное погружение абразивных частиц вглубь бумаги и при этом происходит как-бы автоматическое уменьшение размера абразивных частиц пасты, что позволяет достичь достаточно высокой чистоты обработки поверхности. Полировку поверхности аншлифа до зеркального блеска можно проводить на чистом листе ватмана, либо на куске фетровой ткани с использованием в качестве абразивного материала оксида хрома или пасты ГОИ.

В случае, если на поверхности аншлифа под микроскопом наблюдается сетка царапин или недостаточное качество полировки, то процесс полировки продолжают на куске фетровой ткани с оксидом хрома, а затем на куске такой же ткани без оксида хрома, в течение 10-15 мин. Приготовленный шлиф тщательно промывают в нейтральной жидкости (керосин, этиловый спирт), подсушивают на воздухе и протравливают в 0,25% спиртовом растворе уксусной кислоты.

Исследования микроструктуры клинкера проводится в отраженном свете на металлографическом микроскопе МИМ-8. Если полированные шлифы хорошо приготовлены и протравлены, то в отраженном свете можно легко распознать все минералы клинкера. Так, обработанные в вышеназванном травителе кристаллы алита приобретают голубоватую окраску, белита – буроватую, а промежуточное вещество остается светлым. Различие минералов по окраске облегчает их идентификацию.

При исследовании аншлифов в отраженном свете хорошо просматривается кристаллическая структура клинкера и отчетливо можно наблюдать поры размером более 5 мкм.

Свободный оксид кальция наблюдается и без травления в виде округлых зерен. После травления шлифа водой свободные CaO и MgO выявляются более отчетливо.

Полированные аншлифы можно травить одним сильнодействующим травителем для выявления одной или двух интересующих фаз, но применяется и последовательное травление. Если вначале шлиф протравить дистиллированной водой, то можно выявить свободную CaO, затем, воздействуя на шлиф 10 % раствором NH_4Cl, определяют кристаллы алита и белита и, после обработки шлифа 10 % водным раствором KOH можно определить стеклофазу клинкера.

Подсчет количества минералов лучше проводить по площади с использованием сетчатого окуляр-микрометра. Вся площадь сетчатого окуляр-микрометра состоит из 400 клеток (20х20). Если на долю одного минерала приходится, например, 80 клеток, то его содержание на данном участке шлифа равно:

$$X = 80 \cdot 100/400 = 20\ \%.$$

Подобным образом вычисляется содержание других минералов. Вычислив процентное содержание каждого минерала на всех участках шлифа, подвергнутых просчету, находят среднее значение искомой величины.

Общая структура шлифа должна быть описана и зарисована с указанием размеров кристаллов, характера их распределения по плоскости шлифа.

При описании исследуемого шлифа необходимо отметить следующие характеристики:

1 – четкая или нечеткая кристаллизация минералов;

2 – равномернозернистость структуры;

3 – равномерность распределения кристаллов алита, белита и промежуточного вещества по площади аншлифа;

4 – фиксируется ли наличие свободного CaO;

5 – характеристика кристаллов алита, форма и размер кристаллов, количество алита;

6 – характеристика кристаллов белита, форма и размер кристаллов, количество белита;

7 – характеристика промежуточного вещества, его количество в клинкере.

Вывод по работе: дается оценка свойств полученного клинкера.

Лабораторная работа № 11

Рентгенофазовый анализ клинкера.

Цель работы: провести рентгеновскую съемку клинкера, получить рентгенограмму и расшифровать ее.

1. Общие сведения

Рентгенофазовый анализ является универсальным и наиболее совершенным методом исследования различных по природе материалов, позволяющий определить не только качественный и количественный состав, но и определить строение кристаллической решетки индивидуальных минералов и соединений. Кристаллы каждого химического соединения дают сугубо индивидуальную рентгенограмму с характерными значениями межплоскостных расстояний и определенной интенсивностью соответствующих отражений. Это обстоятельство лежит в основе фазового анализа технических продуктов. Качественный фазовый анализ проводится путем сравнения дифракционных отражений и их интенсивности исследуемого вещества с табличными данными. Идентификация фазы считается достаточно надежной, если на рентгенограмме имеется не менее трех наиболее интенсивных дифракционных отражений этой фазы. Это особенно важно иметь в виду при расшифровке рентгенограмм смеси минералов, когда возможно совпадение ряда отражений.

2. Методика выполнения работы

Рентгеновский анализ выполняется на установке ДРОН-3М. Исследуемый клинкер усредняется, и от него отбирается проба в количестве 20-25 г, которая измельчается в металлической ступке в мелкую крупку. После усреднения крупки от нее отбирается 5-7 г материала, который измельчается в агатовой ступке с периодическим отсевом на сите № 006 при помощи мягкой кисточки. Непрошедший остаток на сите вновь растирается и просеивается до полного прохождения исходной пробы материала. Тонкодисперсный порошок клинкера (< 60 мкм) необходимо хранить до анализа в пробирке, закрытой резиновой или корковой пробкой.

Проба исследуемого вещества слегка смачивается глицерином и набивается в кювету, изготовленную из органического стекла и имеющую диаметр 20-25 мм с углублением на одной из плоскостей до 3 мм. Набивка проводится постепенно, слоями до полного заполнения углубления в кювете, после чего поверхность исследуемого материала тщательно выравнивается так, чтобы плоскости материала и буртика кольца кюветы совпадали.

Заполненная материалом кювета устанавливается в держатель образца гониометра, где производится облучение материала рентгеновскими лучами с определенной длиной волны при переменном угле падения. Отраженное материалом излучение фиксируется ионизационной камерой, полученный

импульс преобразуется в сигнал с определенным напряжением, регистрируемым самопишущим потенциометром. Полученная в результате съемки рентгенограмма представляет собой ломаную линию с резко выдеяющимися на ней пиками – дифракционными отражениями. Одновременно с записью рентгенограммы самописец автоматически наносит штриховые линии угловых координат дифракционных отражений. По угловым координатам этих отражений определяются значения межплоскостных расстояний в кристаллической решетке исследуемого материала.

Качественный рентгенофазовый анализ материала производится путем сравнения межплоскостных расстояний и интенсивности отражений на полученной рентгенограмме с табличными данными для минералов, входящих в состав клинкера. Результаты расшифровки рентгенограммы представляются в виде следующей таблицы:

№ пика	2Θ, град	Θ, град	I, мм	$I_0 = \frac{I}{I_{max}} \times 10$	$\frac{d}{n}$, Å	C_3S		β-C_2S		C_3A		C_4AF	
						$\frac{d}{n}$, Å	I_0	$\frac{d}{n}$, Å	I_0	$\frac{d}{n}$, Å	I_0	$\frac{d}{n}$, Å	I_0

Выводы по работе: по результатам расшифровки рентгенограммы делается вывод о фазовом составе клинкера с обязательным указанием межплоскостных расстояний наиболее интенсивных дифракционных отражений для каждого клинкерного минерала.

Лабораторная работа № 12

Исследование процесса гидратации цемента.

Цель работы: исследовать кинетику гидратации и твердения цемента с использованием объемного фазового состава экспериментальных объектов исследования.

1. Общие положения

Система цемент – вода является типичной гетерогенной системой, состоящей из трех фаз: твердой, жидкой и газообразной, что в значительной мере усложняет контроль за развитием процессов гидратации и твердения. Многофакторный эксперимент при исследовании этих процессов приводит к искажению его результатов в непредсказуемом направлении при незначительном изменении любого фактора. Поэтому, исследуя проблемы гидратации, твердения, формирования структуры и прочности цементного камня, необходимо минимизировать количество факторов или зависимых переменных путем исключения несущественных и оперировать основными, к числу которых следует отнести объемные концентрации (ОК) твердой ($К_т$),

жидкой ($К_ж$) и газовой ($К_г$) фаз. Основанием для их использования является закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем, по которому, независимо от вида дисперсной системы или типа образующейся структуры, вида энергетического воздействия на систему, в любой момент времени, сумма долей объемных концентраций твердой, жидкой и газовой фаз есть величина постоянная и равна единице:

$$К_{Т1} + К_{Ж1} + К_{Г1} = К_{Т2} + К_{Ж2} + К_{Г2} = 1, \quad (1)$$

где $К_{Т1}$, $К_{Ж1}$, $К_{Г1}$ – соответственно объемные доли фаз системы в исходном состоянии;

$К_{Т2}$, $К_{Ж2}$, $К_{Г2}$ – объемные доли фаз в промежуточном или конечном состоянии системы.

При изготовлении экспериментальных объектов необходимо, чтобы при любой возможной концентрации твердой фазы, эти объекты были двухфазными и не содержали газовой фазы. Максимальное достижение такого состояния системы цемент-вода возможно при компрессионном уплотнении предварительно увлажненного цемента до двухфазного, водонасыщенного состояния при давлениях, исключающих отжатие жидкой фазы из системы (критическая плотность), либо путем капиллярной пропитки предварительно уплотненного до заданной плотности слоя сухого или слегка увлажненного (В/Ц = 0,08-0,09) цемента.

Получаемые такими способами объекты исследования обладают фиксированными характеристиками исходной структуры, изменение которых можно контролировать на любой стадии развития процессов гидратации и твердения цемента.

Сравнение объемного фазового состава начального и конечного состояния системы цемент-вода позволяет весьма наглядно представить особенности формирования структуры цементного камня и интенсивность протекающих процессов гидратации и твердения с помощью следующих соотношений:

1 – степень гидратации цемента ($\alpha_г$):

$$\alpha_г = \frac{K_{Ж1} - K_{Ж2}}{K_{Ж1}}, \text{ отн.ед.}, \quad (2)$$

где $Кж_1$,$Кж_2$ – объемная концентрация жидкой фазы в образцах цемента и цементного камня в начальном конечном состоянии;

2 – степень заполнения свободного порового пространства ($1-К_{Т1}$) в цементном камне продуктами гидратации (N):

$$N = \frac{K_{T2} - K_{T1}}{K_{T1}}, \text{ отн.ед.}; \quad (3)$$

3 – структурно-энергетический параметр (n), характеризующий интенсивность протекания процессов:

$$n = \frac{K_{T2}}{1-K_{T2}} \Big/ \frac{K_{T1}}{1-K_{T1}}; \qquad (4)$$

4 – степень перестройки структуры ($\alpha_п$):

$$\alpha_п = \frac{n_i - n_1}{n_i} = \frac{n_i - 1}{n_i}, \text{ отн.ед}, \qquad (5)$$

где n_i – текущее значение параметра n в различные сроки твердения;

n_1 – начальное значение параметра, $n_1 = 1$.

В формулах (2-4) значения $К_{T1}$ характеризует ОК твердой фазы в исходных образцах, а $К_{T2}$ – ОК твердой фазы в цементном камне:

$$К_{T1} = \rho_c/\rho_и, \qquad К_{T2} = \rho_ц^г / \rho_и^г, \qquad (6)$$

где ρ_c – кажущаяся плотность слоя сухого цемента, г/см^3;

$\rho_и$ – истинная плотность цемента, г/см^3;

$\rho_ц^г$ - кажущаяся плотность гидратированных образцов в сухом состоянии, г/см^3;

$\rho_и^г$ - истинная плотность гидратированного цемента в сухом состоянии, г/см^3.

Разность значений ($К_{T2}$ – $К_{T1}$) показывает увеличение ОК твердой фазы при гидратации цемента. Параметр n имеет четкий физический смысл и показывает, во сколько раз относительное изменение ОК твердой фазы больше относительного изменения свободного порового пространства при переходе системы из начального в конечное состояние. При отсутствии изменений в системе n = 1, при уплотнении системы n > 1, при расширении n < 1.

Развитие процессов гидратации и твердения в системе цемент-вода сопровождается уменьшением свободного порового пространства ($П = 1 – К_{T1}$) и уплотнением системы (n > 1), причем структурные характеристики конечного состояния ($К_{T2}$, $П_2$) предопределяется не только их значением в начальном состоянии ($К_{T1}$, $П_1$), но и минералогическим составом цемента (химический потенциал системы), его дисперсностью и грансоставом (свободная энергия поверхности), а также условиями и сроками твердения системы.

Таким образом, изготавливая образцы с начальным значением $К_{T1}$, можно в любое время их твердения определить значения $К_{T2}$ и получить весьма ценную информацию о протекании процессов гидратации и твердения любых разновидностей цементов или других вяжущих материалов. Используя вышеизложенные методику исследований и контролирующие параметры, можно оценить влияние различных добавок, вводимых в состав цемента или системы цемент-вода и построить фазовую диаграмму процессов гидратации и твердения в тройной системе координат.

2. Методика выполнения работы

Для выполнения работы необходимо взять примерно 1 кг предварительно высушенного при температуре 50-60°С цемента и, используя пресс-форму,

методом прессования изготовить образцы цилиндрической (d = h) или кубической формы.

Изготовление образцов можно проводить двумя способами. По первому способу увлажненная до 8-9% навеска цемента засыпается в пресс-форму и уплотняется на прессе до состояния, обеспечивающего сохранность образцов при извлечении из пресс-формы. На каждый контрольный срок твердения изготавливается по два образца. Затем изготавливается необходимое количество образцов при другом удельном давлении прессования с целью получения более плотных образцов. Значения удельных давлений прессования записывается в рабочем журнале. После изготовления образцы устанавливаются аккуратно на плоскую керамическую подложку, помещенную в емкость с налитой водой до уровня, не доходящего до верхней плоскости подложки. За счет капиллярных сил происходит насыщение образцов водой в течение примерно 30-60 минут до определенных значений.

Для определения абсолютной влажности образцов после пропитки дополнительно изготавливается по одному образцу при тех же давлениях прессования. Влажность образцов после пропитки определяется весовым методом на аналитических весах. Все пропитанные водой образцы устанавливаются на стеклянную пластину и помещаются в ванну с гидравлическим затвором.

По второму способу образцы изготавливаются из навесок цемента, предварительно увлажненного до заданных значений влажности в интервале $W_{абс}$ = 14-20%, В/Ц = 0,14 – 0,2. При этом способе давление прессования предопределяется влажностью цемента, т.е., чем выше влажность исходного цемента, тем ниже необходимое давление для достижения критической плотности образцов, при которой уплотняемый материал достигает водонасыщенного состояния. Такое состояние можно определить по моменту появления жидкости в отверстии диаметром 3 мм, просверленном в матрице пресс-формы перпендикулярно направлению действия силы уплотнения. Влажность образцов после прессования также определяется на контрольных образцах. После изготовления образцов с различной исходной влажностью при соответствующих давлениях прессования они также помещаются в ванну с гидравлическим затвором.

По известной начальной массе влажных образцов и их объему определяется плотность влажных образцов и расчитываются плотность сухих образцов и исходное значение концентрации твердой фазы $К_{Т1}$:

$$\rho_{вл} = \frac{m_{вл}}{V_{вл}}, \text{ г/см}^3; \quad \rho_{сух} = \frac{\rho_{вл}}{1+W_a}, \text{ г/см}^3; \quad К_{Т1} = \frac{\rho_{сух}}{\rho_{ист}}, \text{ отн. ед.,}$$

где $m_{вл}$ и $V_{вл}$ – соответственно масса и объем влажного образца;

W_a – абсолютная лажность образца, отн. ед.;

$\rho_{ист}$ – истинная плтность цемента, г/см^3.

Объемное содержание жидкости определяется по формуле: $К_{Ж1} = W_a \cdot \rho_{сух}$.

После твердения в течение определенного срока (3, 7, 14, 28 сут) из ванны извлекается по два образца на каждое значение $К_{Т1}$ и определяются их характеристики в следующей последовательности:

1 – определяется масса, объем и плотность влажных образцов ($\rho_{вл}$);
2 – определяется прочность образцов при сжатии;
3 – разрушенные образцы дополнительно измельчаются в металлической или фарфоровой ступке (без растирания) до размера частиц крупки менее 3 мм;
4 – отбирается представительная проба для определения свободной воды по изменению массы навески (Δm_1) при сушке при t = 70-80ºС до постоянного веса.

$$W_c = \frac{\Delta m_1}{m_{сух}}, \text{ отн. ед.};$$

5 – определяются плотность сухог гидратированного образца и объемное содержание свободной влаги:

$$\rho^{г}_{сух} = \frac{\rho_{вл}}{1+W_c}, \text{ г/см}^3; \qquad К_{Ж2} = W_c \cdot \rho^{г}_{сух}, \text{ отн. ед.};$$

6 – отбирается проба для определения потери массы (Δm_2) при прокаливании до 600ºС, по которой определяется общая влажность образцов:

$$W_{общ} = \frac{\Delta m_2}{m_{прок}}, \text{ отн.ед};$$

7 – определяется содержание химически связанной воды и ее объемное содержание:

$$W_{х.с.} = W_{общ} - W_c, \text{ отн.ед.}; \; Кт2 = W_{х.с.} \cdot \rho_{сух}^{г}, \text{ отн.ед.}$$

Все эти виды влаги можно определить и по результатам термовесового анализа.
8 – отбирается представительная проба для определения истинной плотности сухого гидратированного цемента. Проба помещается в фарфоровую ступку, смачивается небольшим количеством абсолютного этилового спирта и измельчается раздавливанием до максимально тонкого состояния. После этого измельченный материал высушивается при температуре 70-80ºС и после охлаждения берется навеска для определения истинной плотности сухого гидратированного цемента пикнометрическим методом.
9 – производится расчет объемного содержания твердой фазы $К_{Т2}$ в сухом гидратированном цементе:

$$К_{Т2} = \frac{\rho^{г}_{сух}}{\rho^{г}_{ист}}, \text{ отн.ед.}$$

10 – по формулам (2-5) определяются основные параметры гидратации и твердения цемента.
Аналогично определяются параметры твердеющей системы цемент-вода через другие сроки твердения.

3. Построение фазовой диаграммы процесса гидратации и твердения цемента

Изменение фазового состава твердеющей системы цемент-вода можно представить графически в виде фазовой диаграммы в тройной системе координат (концентрационный треугольник) $К_Т$ – $К_Ж$ – $К_Г$.

Построение фазовой диаграммы производится следующим образом:

1. Вычерчивается равносторонний треугольник, каждая сторона которого разбивается на 10 равных частей и наносится координатная сетка. Вершины треугольника обозначаются: верх – $К_Т$, левый угол – $К_Ж$, правый угол – $К_Г$.
2. По известным значениям $К_{Т1}$, $К_{Ж1}$, $К_{Г1}$ находится точка начального фазового состава. Если сумма $К_{Т1} + К_{Ж1} = 1$, то искомая точка располагается на стороне треугольника $К_Ж – К_Т$ (т. А).
3. Из точки пересечения линии $К_{Т1}$ = const со стороной треугольника Кт-Кг (т. В) проводится прямая, параллельная линии $К_Ж – К_Т$ до пересечения со стороной $К_Ж – К_Г$ (т.С) Отрезок $К_Ж$ – С на стороне $К_Ж – К_Г$ характеризует величину порового пространства ($П_1 = 1 – К_{Т1}$) образцов в исходном состоянии, а линия, соединяющая вершину треугольника $К_Т$ с точкой С представляет собой геометрическое место точек с постоянным значением отношения $К_{Т1}/П_1$.
4. При известном значении $К_{Т2}$ (3 суток твердения) проводится линия $К_{Т2}$ = const, определяется значение $ΔК_Т = К_{Т2} – К_{Т1}$ и полученное значение $ΔК_Т$ откладывается от вершины $К_Ж$ на линии $К_Ж – К_Г$. Соединяя полученную конечную точку отрезка с вершиной $К_Т$ вспомогательной линией, получим на линии $К_{Т2}$ = const точку пересечения этих линий, характеризующую фазовый состав образца через 3 суток твердения. Аналогично определяются точки фазового состава в последующие сроки твердения.
5. Линия, соединяющая исходную точку $К_{Т1}$ с точками $К_{Т2}$ через 3, 7, 14, 28 суток твердения является фазовой диаграммой процессов гидратации и твердения цемента.

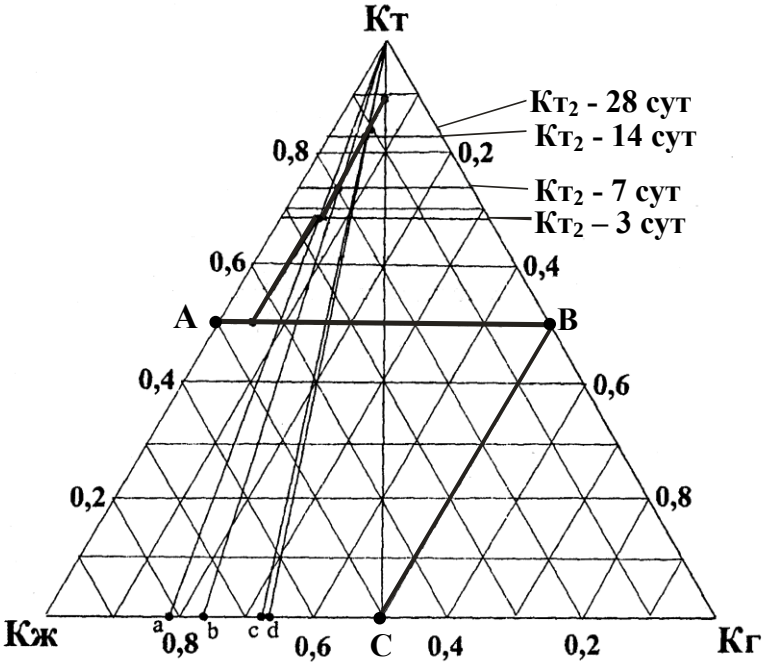

Рис.2. Фазовая диаграмма процесса гидратации и твердения цемента

Рекомендуемая литература

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973, - 498 с.
2. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980, - 472 с.
3. Волженский А.В. минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986, - 463 с.
4. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1975, - 440 с.

Составитель: Лотов Василий Агафонович

Состав, свойства цементных сырьевых смесей, получение и свойства портландцементного клинкера

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов 5 курса дневной формы обучения по курсу «Технология цемента».

Подписано к печати
Формат 60x84/16. Бумага офсетная
Плоская печать. Усл. печ. л. , Уч. изд. л.
ИПФ ТПУ, Лицензия ЛТ № 1 от 18.07.94.
Типография ТПУ. 634034, Томск, пр. Ленина, 30.