

## ВПЛИВ СКЛАДУ СИРОВИННОЇ СУМІШІ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ

Дорогань Н.О., Голоюх І.А., Черняк Л.П.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

Наведено дані про залежність характеристик портландцементного клінкеру від різновиду глинистого компоненту сировинної суміші як фактору регулювання хіміко-мінералогічного складу. Показано можливість аналізу фазових перетворень при випалі клінкеру із застосуванням нової комп'ютерної програми. Відзначено інтенсифікацію утворення  $C_3S$  і  $C_2S$  та мінімізацію кількості залізовмісних фаз у клінкері при застосуванні незбагаченого лужного каооліну.

**Ключові слова:** портландцемент, суміш сировинна, склад, клінкер, характеристики, фази кристалічні.

**Постановка проблеми.** Технологічні параметри виробництва та кінцеві властивості портландцементу залежать від складу вихідної сировинної суміші та особливостей її структуроутворення у виробничому циклі, в тому числі при випалі клінкеру. Сировинна база сучасного виробництва цементу постійно розширюється шляхом використання поряд з карбонатною і глинистою сировиною різновидів відходів інших галузей промисловості як техногенної сировини. Значне збільшення числа потенційної сировини ускладнює процес визначення раціональних складів вихідної суміші для виготовлення клінкеру та прогнозу оцінку якості кінцевого продукту, що вимагає нових науково-технічних і методичних рішень.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Наукові засади сучасної технології портландцементу розвинено трудами вітчизняних і іноземних вчених, в яких розкрито послідовний зв'язок між складом вихідної сировини, технологічними параметрами виробництва, фазаутворенням та технічними характеристиками в'язучого матеріалу [1-4].

Значна кількість досліджень і публікацій присвячена застосуванню в технології цементу сировини техногенного походження як у складі вихідних сумішей, так і на стадії помелу разом із клінкером [5-7].

Визнано, що якість цементного клінкеру як основної складової портландцементу 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. Проте при значному збільшенні числа потенційних сировинних матеріалів продовжується використання застарілої методики розрахунку раціональних складів сумішей [8]. Для отримання білого портландцементного клінкеру як глинисту складову використовують каоолін, відмінності хіміко-мінералогічного складу якого залежить від генезису, способу і ступеню збагачення [9], що 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 каоолінів, модернізацією способів їх збагачення і розширенням асортименту.

Головною метою цієї роботи стало вдосконалення методики визначення та оптимізації складу сировинних сумішей, що містять різновиди каооліну України [10] із застосуванням нового програмного забезпечення для комп'ютерного обчислення і аналізу.

**Характеристика об'єктів дослідження.** Об'єктами дослідження в даній роботі стали бінарні системи на основі сировинних сумішей крейди Здолбунівсько-

го родовища Ровенської обл. з глиною Кривинського родовища Хмельницької обл. і каоолінами Глуховецького родовища Вінницької обл. (КС-1, КССК) з однаковими добавками мінералі-заторів (табл. 1).

Розрахунки складів двохкомпонентних сировинних сумішей проводили із застосуванням створеної комп'ютерної програми «КЛІНКЕР» [11] дозволяє при заданих значеннях коефіцієнту насичення  $КН$  в інтервалі від 0,80 до 0,95 із варіюванням через 0,05.

Таблиця 1

Склад бінарних систем  
на основі здолбунівської крейди

| Сировинні матеріали  | Вміст компонентів у дослідних системах, мас. % |           |           |
|----------------------|--|-----------|-----------|
|                      | 1  | 2         | 3         |
| Крейда здолбунівська | 76,0-79,0                                      | 76,0-79,0 | 78,5-81,5 |
| Глина кривинська     | 21,0-24,0                                      | -         | -         |
| Каоолін КС-1         | -  | 21,0-24,0 | -         |
| Каоолін КССК         | -  | -         | 18,5-21,5 |

За хімічним складом досліджувані системи характеризуються превалюючим вмістом  $CaO$  і відрізняються (табл. 2):

- вмістом та кількісним співвідношенні  $SiO_2: Al_2O_3$ , за яким утворюють ряд: 1 (3,9) > 3 (3,6) > 2 (1,4);
- вмістом барвних оксидів  $Fe_2O_3 + TiO_2$ , за яким утворюють ряд, мас. %: 3 (0,22-0,24) < 2 (0,43-0,48) < 1 (1,44-1,65).

За мінералогічним складом система 1 відзначається наявністю суттєвої кількості монтморилоніту при найменшому вмісті каоолініту та найбільшому – гідроксидів заліза (табл. 3). Система 2 відрізняється найбільшим вмістом каоолініту і найменшим – кварцу, а система 3 – однаковою кількістю каоолініту і кварцу при найменшому загальному вмісту гідроксидів заліза і рутилу.

### Програма «КЛІНКЕР»

#### для розрахунків сировинних сумішей

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

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

1. Вводиться таблиця з хімічним складом нелімітованого числа ймовірних сировинних компонентів ( $\geq 4$ ).
2. Задаються значення  $КН$  (для розрахунку двохкомпонентної суміші),  $КН$  і  $n$  (для розрахунку трикомпонентної суміші),  $КН$ ,  $n$  і  $p$  (для розрахунку чотирьохкомпонентної суміші).
3. За прийнятими формулами розрахунку визначаються всі поєднання по два, три або чотири компоненти, які забезпечують задані характерис-

Таблиця 2

**Хімічний склад досліджуваних систем**

| Номер | 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.      |
| 1     | 13,39-15,24           | 3,48-3,96                      | 1,27-1,44                      | 0,17-0,19        | 42,50-44,25 | 0,62-0,69 | 0,09-0,10       | 0,06-0,07         | 0,57-0,65        | 34,83-36,39 |
| 2     | 10,50-11,94           | 7,80-8,89                      | 0,17-0,18                      | 0,26-0,30        | 41,87-43,52 | 0,24-0,25 | 0,11-0,12       | 0,14-0,16         | 0,10-0,11        | 35,78-37,48 |
| 3     | 13,46-15,57           | 3,76-4,35                      | 0,16-0,17                      | 0,06-0,07        | 43,23-44,89 | 0,32-0,34 | 0,09-0,10       | 0,11-0,13         | 0,65-0,76        | 35,11-36,57 |

Таблиця 3

**Мінералогічний склад бінарних сумішей**

| Номер | Вміст породоутворюючих мінералів, мас. % |           |         |               |             |           |         |                    |       |  |
|-------|--|-----------|---------|---------------|-------------|-----------|---------|--------------------|-------|--|
|       | монтморилоніт                            | каолініт  | кварц   | польовий шпат | гідро-слюда | кальцит   | доломіт | гідрокси-ди заліза | рутіл |  |
| 1     | 6,5-7,4                                  | 3,1-3,5   | 6,0-6,8 | 2,7-3,1       | 1,6-1,8     | 75,1-78,2 | 0,9-1,0 | 1,3-1,5            | 0,2   |  |
| 2     | -  | 18,7-21,4 | 1,3-1,5 | 0,6-0,7       | 0,8-1,0     | 74,3-77,2 | 0,9-1,0 | 0,2                | 0,3   |  |
| 3     | -  | 7,5-8,6   | 7,5-8,6 | 3,7-4,3       | 0,3-0,4     | 76,-79,7  | 0,9-1,0 | 0,2                | 0,1   |  |

тики клінкеру. Таким чином при будь-якій достатньо великій сировинній базі можна оперативного визначити раціональні співвідношення компонентів у вихідній сировинній суміші.

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

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**.

Встановлено, що за даною методикою за допомогою ПК вдається визначити 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.

**Характеристики клінкеру при застосуванні досліджуваної сировини**

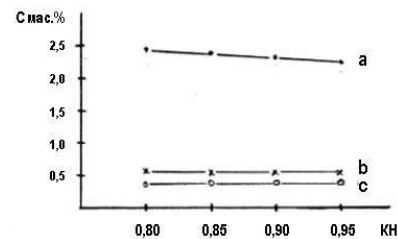
Операційна швидкість розрахунків при застосуванні програми «КЛІНКЕР» дозволяє отримати значний обсяг аналітичної інформації.

Отримані результати розрахунків сумішей на основі сировини свідчать, що задані значення коефіцієнту насичення клінкеру (КН) досягаються при вказаному вище сполученні крейди та кривинської глини, проте при цьому має місце підвищення концентрації барвних оксидів Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> = 2,26-2,48 мас. %, що призводить до зменшення білизни (рис. 1).

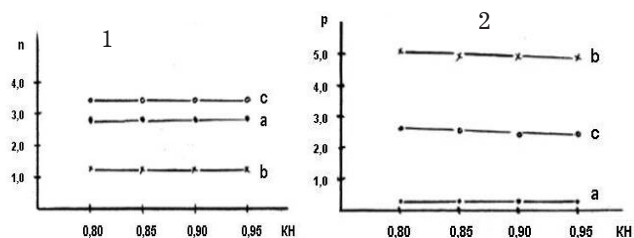
При вказаному варіюванні КН показники кремнеземного і глиноземного модулів не змінюються: n=2,82-2,83; p=2,75 (рис. 2).

Встановлено, що заміна в складі сировинної суміші кривинської глини на деякі різновиди каоліну суттєво впливає на характеристики клінкеру. Так, при сполученні крейди та каоліну КС-1 досягається зменшення вмісту барвних оксидів до рівня 0,54-0,58 проти 2,26-2,48 мас. %, зменшення значень кремнеземного та збільшення глиноземного модуля. При цьому показники кремнеземного модулю n значно

поступаються рекомендованій нижній межі (1,31-1,32 проти 1,90), а числа глиноземного модулю знаходяться на рівні p = 50,61-48,48.



**Рис. 1. Залежність вмісту барвних оксидів (С) від коефіцієнту насичення клінкеру (КН) із сумішей з кривинською глиною (а), каолінами КС-1 (б), КССК (с)**



**Рис. 2. Залежність кремнеземного n (1) і глиноземного p (2) модулів від коефіцієнту насичення клінкеру (КН) із сумішей з кривинською глиною (а), каолінами КС-1 (б), КССК (с)**

При сполученні крейди з каоліном КССК досягається подальше зменшення концентрації барвних оксидів до рівня 0,32 мас. % та, відповідно, можливість підвищення білизни. Показники кремнеземного модулю n на рекомендованій межі (3,45-3,43). Показники глиноземного модулю при КН=0,90-0,95 становлять p=24,19-26,77 і за числами займають проміжне місце між пробами з вмістом кривинської глини і КС-1.

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

них 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 кривинської глини при варіюванні КН від 0,80 до 0,95 прогнозується зростання  $C_3S$  від 37,04 до 71,32 або у 2 рази та зменшення  $C_2S$  з 41,92 до 9,49 або понад у 4 рази. Зміни утворення  $C_3A$  і  $C_4AF$  вірогідні у меншому ступені: від 12,85 до 11,67 або на 9,19%, і з 7,00 до 6,35 або на 9,10% (рис. 3).

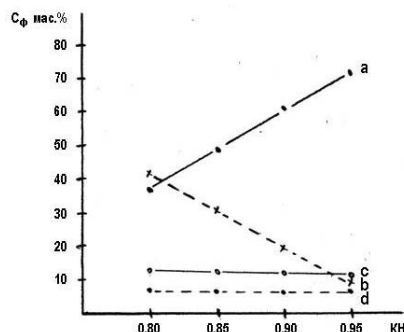


Рис. 3. Залежність концентрації кристалічних фаз  $C_3S$ (a),  $C_2S$ (b),  $C_3A$ (c),  $C_4AF$ (d) клінкеру від коефіцієнту насичення при застосуванні кривинської глини

При застосуванні каоліну КС-1 із зміною КН від 0,80 до 0,95 у фазовому складі клінкера прогнозується зростання  $C_3S$  з 28,88 до 56,82 або у 2 рази та зменшення  $C_2S$  з 32,68 до 7,56 або понад у 4 рази,  $C_3A$  з 37,08 до 34,23 або на 8,57%. Вміст  $C_4AF$  стабілізується на рівні 0,85-0,82мас. % (рис. 4).

При порівнянні фазового складу з клінкером, що містить кривинську глину, 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 (28,88-56,82 проти 37,04-71,32 та 32,68-7,56 проти 41,92-9,49%). Прогнозна кількість новоутворень  $C_3A$  у випадку застосування КС-1 зростає до рівня 37,08-34,33 проти 12,85-11,67%, а  $C_4AF$  значно зменшується (0,85 проти 7,00-6,35%).

#### Список літератури:

- Duda Walter H. Cement Data Book, Volume 3: Raw Material for Cement Production – French & European Pubns, 1988. – 188 p.
- Taylor H. F. W. Cement Chemistry – London: Thomas Telford Publishing; 2 edition, 1997 – 459 p.
- Лугинина И. Г. Химия и химическая технология неорганических вяжущих материалов: Учебное пособие. – В 2 ч. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2004. – Ч. 1. – 240 с.; Ч. 2. – 199 с.
- Рунова Р. Ф. Вяжучі речовини: Підручник / Р. Ф. Рунова, Л. И. Дворкін, О. Л. Дворкін, Ю. Л. Носовський. – К.: Основа, 2012. – 448 с.
- Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / Удачкин И. Б., Пащенко А. А., Черняк Л. П., Захарченко П. В., Семидидько А. С., Мясникова Е. А. – К.: Будівельник, 1988. – 104 с.
- Пащенко А. А. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / А. А. Пащенко, Е. А. Мясникова, Е. Р. Евсютин. – К.: Вища шк., 1990. – 223 с.
- Техногенные материалы в производстве цемента: монография / В. К. Классен, И. Н. Борисов, В. Е. Мануйлов; под общ. ред. В. К. Классена. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. – 126 с.

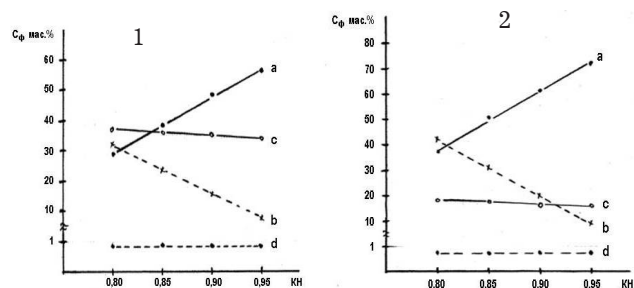


Рис. 4. Залежність концентрації кристалічних фаз  $C_3S$ (a),  $C_2S$ (b),  $C_3A$ (c),  $C_4AF$ (d) клінкеру від коефіцієнту насичення при застосуванні каоліну КС-1 (1) і КССК (2)

За фазовим складом клінкер із застосуванням каоліну КССК характеризується аналогічним пробі з кривинською глиною прогнозним кількісним вмістом новоутворень  $C_3S$  і  $C_2S$  та незначним збільшенням  $C_3A$ . Вірогідний вміст новоутворень  $C_4AF$  найменша та знаходиться на рівні 0,79%.

Результати проведеного рентгенофазового аналізу підтверджують основні закономірності фазових перетворень при високотемпературній обробці сировинних сумішей з відмінним хіміко-мінералогічним складом на основі сировини України.

**Висновки і пропозиції.** Застосування каолінів Глуховецького родовища, що відрізняються за ступенем збагачення та хіміко-мінералогічним складом, у сировинній суміші на основі крейди Здолбунівського родовища відкриває можливість розвитку регіонального виробництва портландцементу, в тому числі з підвищеною білизною, та є суттєвим фактором впливу на його характеристики, процеси фазових перетворень при випалі та властивості.

Аналіз розрахункових показників клінкеру з двокомпонентних сумішей на основі крейди свідчить про їх залежність від різновиду 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.

У вказаному інтервалі варіювання КН прогнозний вміст основних кристалічних фаз клінкеру 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 кривинською глиною відповідає вмісту оксиду заліза у сировинних сумішах.

8. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посіб. У 2 ч. – Ч. 1: Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів / Л. Л. Брагіна, А. М. Корогодська, О. Я. Пітак [та ін.]; за редакцією М. І. Рищенка. – Харків: Підручник: НТУ «ХП», 2012. – 332 с.
9. Зубехин А. П., Голованова С. П., Кирсанов П. В. Белый портландцемент. Ростов н/Д.: Ростовский гос. ун-т, 2004. – 263 с.
10. Каолины Украины. Справочник / Овчаренко Ф. Д., Круглицкий Н. Н., Русько Ю. А., Мороз И. И., Комская М. С., Теодорович Ю. Н. – К.: Наукова думка, 1982. – 367 с.
11. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 49371 Україна. Комп'ютерна програма «КЛІНКЕР» / Свідерський В. А., Черняк Л. П., Дорогань Н. О.; заявник НТУ України «ХП». – Дата реєстрації 30.05.2013.

**Дорогань Н.А., Голоух І.А., Черняк Л.П.**  
Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА**

### **Аннотация**

Приведены данные про зависимость характеристик портландцементного клинкера от разновидностей глинистого компонента сырьевой смеси как фактора регулирования химико-минералогического состава. Показана возможность анализа фазовых превращений при обжиге клинкера с использованием новой компьютерной программы. Отмечена интенсификация образования  $C_3S$ ,  $C_2S$  и минимизация количества железосодержащих фаз в клинкере при применении необогащенного щелочного каолина.

**Ключевые слова:** портландцемент, смесь сырьевая, состав, клинкер, характеристики, фазы кристаллические.

**Dorogan N.O., Goloukh I.A., Cherniak L.P.**  
National Technical University of Ukraine  
«Kyiv Polytechnic Institute»

## **INFLUENCE OF COMPOSITION OF RAW MIXTURE ON PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT CLINKER**

### **Summary**

The data illustrating dependence of portland cement clinker characteristics on raw material mixture argillic component varieties as a factor of chemical-mineralogical composition adjustment are presented. An option of phase transitions assessment during clinker firing using new PC software has been shown. Intensification of  $C_3S$ ,  $C_2S$  formation and minimization of iron-containing phase levels in clinker during the use of unenriched alkaline kaolin are identified.

**Keywords:** portland cement, mixture raw material, composition, clinker, characteristics, crystalline phase.