

# ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 691.542:666.9.022

## ФАЗОВИЙ СКЛАД ЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ ПРИ ВИКОРИСТАННІ РІЗНОВИДІВ ГЛИНИСТОЇ СИРОВИНИ

Цибенко М.Ю., Дорогань Н.О., Черняк Л.П.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Досліджено залежність складу та властивостей портландцементу від різновидів глинистого компоненту в вихідній сировинній суміші. Проведено комп'ютерні розрахунки складу сировинних сумішей. Показано залежність можливої концентрації різновидів глинистого компоненту від заданих характеристик цементу. Виявлено особливості фазоутворення при випалі клінкеру. Показано зв'язок властивостей цементу з фазовим складом клінкеру.

**Ключові слова:** цемент, суміш сировинна, склад мінералогічний, випал, клінкер, фазовий склад, властивості.

**Вступ, постановка проблеми.** Цементи загальнобудівельного та спеціального призначення широко використовуються як гідравлічне в'язуче, що забезпечує конструктивну та експлуатаційну надійність споруд. У 2016 р. в світі було вироблено 4,2 млрд. т цементу, в Україні – біля 10 млн. т.

Виробництво цементу потребує значної кількості сировинних і енергетичних ресурсів, що відносяться до вичерпних і невідновлювальних. Це обумовлює необхідність постійного пошуку нових і раціонального використання існуючих ресурсних джерел на наукових засадах хімічної технології силікатів.

Карбонатні та глинисті матеріали є головними складовими сировинних сумішей для виготовлення гідравлічних в'язучих. При цьому глини та каоліни розглядаються як алюмо- і кремнеземвмісний компонент, необхідний для реалізації фізико-хімічних процесів спікання силікатних систем при їх випалі, наслідком чого є формування фазового складу, що визначає властивості в'язучого матеріалу. В цьому зв'язку вирішення задач оптимізації складів сировинних сумішей для виробництва в'язучих потребує поглиблення наукових уявлень про вплив хіміко-мінералогічного складу глинистого компоненту на фазоутворення та властивості матеріалу, в напрямку чого виконана подана робота.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Властивості портландцементу, головним чином, обумовлені складом клінкеру, який виготовляють шляхом випалу до спікання (при 1400–1450°C) сировинної суміші, що складається з карбонатних і глинистих компонентів.

В свою чергу, якість клінкеру залежить від його хімічного та мінерального складу, ретельності підготовки сировинної суміші, умов проведення її випалу та охолодження [1–3].

Портландцементний клінкер є продуктом спікання при випалюванні сировинної суміші належного складу [1–7]. При цьому в результаті фізико-хімічних і термохімічних процесів отримують клінкер, що складається з чотирьох осно-

вних клінкерних мінералів: трикальцієвого силікату  $C_3S$  (аліта), двокальцієвого силікату  $C_2S$  (беліта), трикальцієвого алюмінату  $C_3A$  і чотирьохкальцієвого алюмофериту  $C_4AF$ .

Фізико-хімічною основою технології виробництва є термохімічні реакції, при яких відбувається хімічна взаємодія між вапном і глинистими мінералами. У результаті утворюється клінкер, що містить вказані вище фази.

Хімічний склад портландцементного клінкеру характеризується вмістом, мас. %:  $SiO_2$  – 20–24;  $Al_2O_3$  – 4–8;  $Fe_2O_3$  – 2–6;  $CaO$  – 62–68;  $MgO$  – 1–4,5;  $SO_3$  – 1. крім того містяться домішки у вигляді лугів, оксидів титану, фосфору та ін.

Глиниста сировина як один з основних компонентів вихідних сумішей для виготовлення клінкеру є важливим фактором формування структури та матеріалу на стадіях технологічного процесу [8], на стадії випалу – фактором фізико-хімічних процесів утворення кристалічної структури клінкеру, що характеризується видом, кількістю, ступенем морфологічної досконалості кристалічних утворень, складом склофази, кількісним співвідношенням кристалічної та склофаз [4; 8; 9].

**Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми.** Хіміко-мінералогічний склад суміші, який багато в чому залежить від різновиду глинистого компоненту, є важливим фактором досягнення заданого мінералогічного складу клінкеру.

Оксиди, які в процесі випалу утворюють клінкерні мінерали, є продуктом руйнування ґратки породоутворюючих мінералів сировинної суміші. Однак руйнування ґраток мінералів проходить при різних температурах з утворенням різної кількості продуктів руйнування, що можуть відрізнятися ступенем дефектності та реакційною здатністю [10–12]. Це вказує на доцільність аналізу впливу різновидів глинистої сировини, які відрізняються за мінералогічним складом, процеси фазоутворення і властивостей в'язучого матеріалу, що стало метою даної роботи.

### Розрахунки та аналіз складу сировинних сумішей

Із застосуванням комп'ютерної програма «Клінкер» [13] визначено склади і проведено аналіз сировинних сумішей на основі дубовецького вапняку з різновидами глинистих компонентів [14; 15]. При цьому встановлено залежність кількісного співвідношенні компоненті та вмісту глини від її хіміко-мінералогічного складу.

Так, сировинна суміш для виготовлення клінкеру з регламентованими значеннями коефіцієнту насичення  $KH = 0,90$  та кремнеземного модулю  $n = 2,0-3,5$  можливий вміст кривинської глини становить 12-17 мас.%, спондилової глини – 11,5-22 мас.%, каоліну КССК – 9-15,5 мас.% (рис. 3).

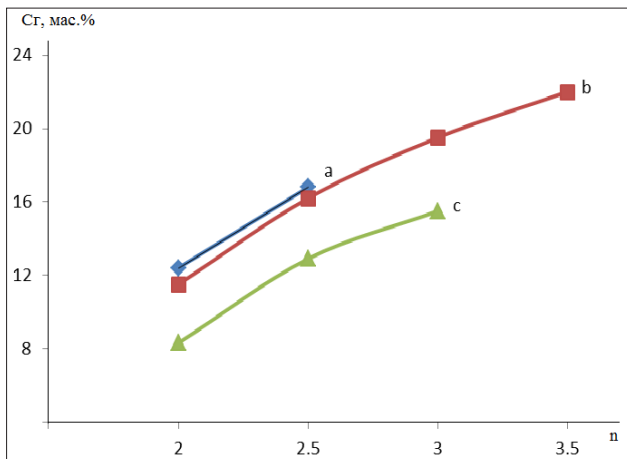


Рис. 1. Залежність вмісту глини кривинської (а), глини спондилової (b), каоліну КССК (с) від кремнеземного модулю (n) клінкеру в суміші на основі системи вапняк –зола виносу

Проведені у відповідності з ДСТУ Б В.2.7 – 46:2010 розрахунки прогнозного фазового складу клінкеру з досліджуваних сумішей вказують на вірогідність відмінностей: при аналогічному якісному складі кристалічних утворень проби суттєво відрізняються їх кількісним вмістом і співвідношенням. Так при збільшенні у вихідній суміші вмісту кривинської глини від 12 до 17 мас.% про-

гнозується незначне (на 1-2%) зростання утворень  $C_3S$ ,  $C_2S$  і  $C_3A$  при суттєвому зменшенні  $C_4AF$  на 4,5% (табл. 1).

При збільшенні у вихідній суміші вмісту спондилової глини від 11,5 до 22 мас.% прогнозується також незначне (на 1,5-1,7%) зростання утворень  $C_2S$  і  $C_3A$ , збільшення  $C_3S$  на 5,1% при значному зменшенні  $C_4AF$  на 8,6% або у 1,9 рази.

При збільшенні у вихідній суміші вмісту каоліну КССК від 9 до 15,5 мас.% прогнозується також незначне (на 1,2%) зростання утворень  $C_2S$ , збільшення  $C_3S$  і  $C_3A$  відповідно на 3,6 і 3,9% при значному зменшенні  $C_4AF$  на 8% або у 2,3 рази.

Склад клінкеру та властивості цементу

Склад 3-х компонентних сумішей визначали по заданим значенням коефіцієнту насичення  $KH=0,90$  та кремнеземного модулю  $n=2,50$ . Очевидно (табл. 2), що при цьому склад сумішей на основі дубовецького вапняку відрізняється вмістом різновидів глинистого компоненту: на рівні 16-17 мас.% у випадку спондилової та кривинської глини, суттєво меншим – близько 13 мас.% у випадку каоліна КССК.

За мінералогічним складом суміш 16-50 із спондиловою глиною у порівнянні з 16-51 із кривинською при рівному вмісті кальциту відрізняється меншою кількістю каолініту, монтморилоніту, польового шпату при дещо більшому вмісті гідрослюди, кварцу та муліту (табл. 3). Проба 16-52 з каоліном КССК відрізняється від вказаних проб з глинами більшою кількістю каолініту та польового шпату, меншим вмістом гідрослюди, відсутністю монтморилоніту.

Досліджувані 3-компонентні суміші в залежності від різновиду глинистого компоненту мають відмінності у кількісному співвідношенні компонентів, значенні глиноземного модулю та фазового складу клінкеру.

У випадку суміші на основі системи вапняк – спондилова глина при застосування як коригуючої добавки 7,0 мас.% відходу теплоенергетики – золи-виносу Бурштинської ТЕС у порівнянні з бінарною сумішшю має місце зменшення вмісту глини та зростання кількісного співвідношення вапняк : глина з 3,2 до 4,6 із зменшенням значень

Таблиця 1

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст глинистого компоненту, мас.%			Прогнозне утворення кристалічних фаз,%				Параметри клінкеру		
	Глина кривинська	Глина спондилова	Каолін КССК	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$	$KH$	n	p
M240	12	-	-	57,43	18,57	5,54	16,29	0,90	2,00	1,03
M241	17	-	-	59,56	19,26	7,18	11,73	0,90	2,50	1,34
M250	-	11,5	-	57,67	18,64	3,23	18,06	0,90	2,00	0,85
M253	-	22	-	62,83	20,31	4,70	9,39	0,90	3,49	1,21
M259	-	-	9	57,27	18,50	7,12	15,17	0,90	2,00	1,18
M261	-	-	15,5	60,83	19,67	11,04	6,57	0,90	3,00	2,57

Таблиця 2

Склад сумішей для виготовлення клінкеру

Код суміші	Вміст компонентів, мас.%				
	Вапняк	Глина спондилова	Глина кривинська	Каолін КССК	Зола-виносу
16-50	76,5	16,5	-	-	7,0
16-51	80,0	-	17,0	-	3,0
16-52	82,0	-	-	13,0	5,0

## Мінералогічний склад сировинних сумішей

Код суміші	Вміст породоутворюючих мінералів, мас.%							
	Кальцит	Каолініт	Гідрослюда	Монтмориланіт	Кварц	Польовий шпат	Муліт	Гідроксиди заліза
16-50	75,6	0,5	2,9	3,3	10,1	0,4	1,8	1,5
16-51	75,2	1,7	1,9	5,1	8,3	1,8	0,8	2,0
16-52	76,5	4,9	0,2	-	9,5	2,6	0,1	1,0

кремнеземного модуля клінкера з 4,05 до 2,50 і глиноземного модуля з 1,40 до 0,95. При цьому прогноуються зміни фазового складу клінкера: зменшення вмісту  $C_3S$  на 4,6% (з 64,58 до 59,98),  $C_2S$  – на 1,6% (з 21,00 до 19,39),  $C_3A$  – на 1,2% (з 5,00 до 3,82), збільшення  $C_4AF$  майже вдвічі (з 7,60 до 14,20).

У випадку суміші на основі системи вапняк – кривинська глина при застосування як коригуючої добавки 3,0 мас.% золи-виносу у порівнянні з бінарною сумішшю має місце зменшення вмісту глини та зростання кількісного співвідношення вапняк : глина з 4,1 до 4,7 із зменшенням значень кремнеземного модуля клінкера з 2,86 до 2,50 і глиноземного модуля з 1,62 до 1,34. При цьому прогноуються зміни фазового складу клінкера: зменшення вмісту  $C_3S$  на 1,8% (з 61,31 до 59,36),  $C_2S$  – на 1,0% (з 20,21 до 19,26),  $C_3A$  – на 0,8% (з 8,00 до 7,18), збільшення  $C_4AF$  на 2,4% (з 9,33 до 11,73).

У випадку суміші на основі системи вапняк – каолін КССК при застосування як коригуючої добавки 5,0 мас.% золи-виносу у порівнянні з бінарною сумішшю має місце зменшення вмісту глини та зростання кількісного співвідношення вапняк : каолін з 4,9 до 6,3 із зменшенням значень кремнеземного модуля клінкера з 3,40 до 2,50 і глиноземного модуля з 3,73 до 1,71. При цьому прогноуються зміни фазового складу клінкера: зменшення вмісту  $C_3S$  на 3,1% (з 62,40 до 59,32),  $C_2S$  – на 1,0% (з 20,18 до 19,18),  $C_3A$  – на 2,5% (з 11,97 до 9,43), збільшення  $C_4AF$  у 2,3 рази (з 4,44 до 10,12).

Аналіз проб клінкера з досліджуваних 3-компонентних сумішей на основі вапняку з різновидами глинистого компоненту та добавки золи-виносу показав відмінності їх фазового складу після випалу з максимальною температурою 1400°C.

Рентгенофазовий аналіз проб клінкера підтвердив, що при приблизно однаковому якісному складі мають певні відмінності в кількісному співвідношенні окремих фаз (рис. 2–4).

Так, при приблизно однаковому та суттєвому розвитку кристалічних фаз  $C_3S$  та  $C_2S$ , проба 16-50 із спондиловою глиною відзначається відносно більшим розвитком фаз  $C_2AS$ ,  $CF$ ,  $C_2F$ , а проба 16-52 з каоліном КССК – найбільшим розвитком  $C_1_2A_7$  та  $C_3A$ .

Тестування технологічних властивостей цементного розчину із застосуванням отриманого в'язучого матеріалу показало, що показники по-

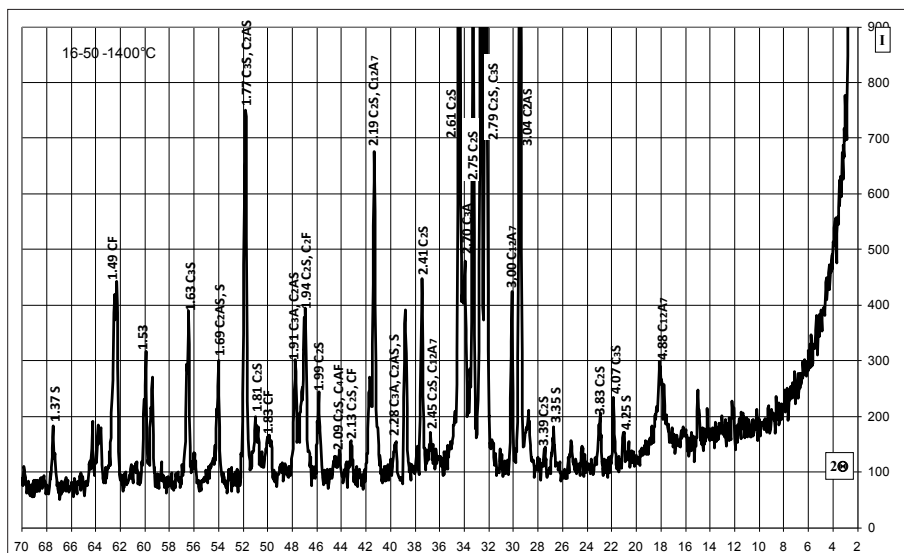


Рис. 2. Дифрактограма клінкера з суміші 16-50

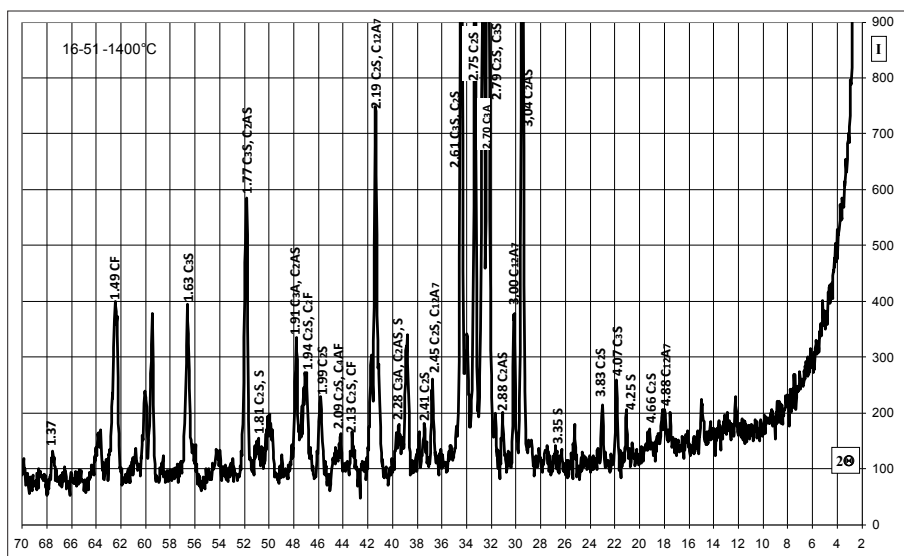


Рис. 3. Дифрактограма клінкера з суміші 16-51

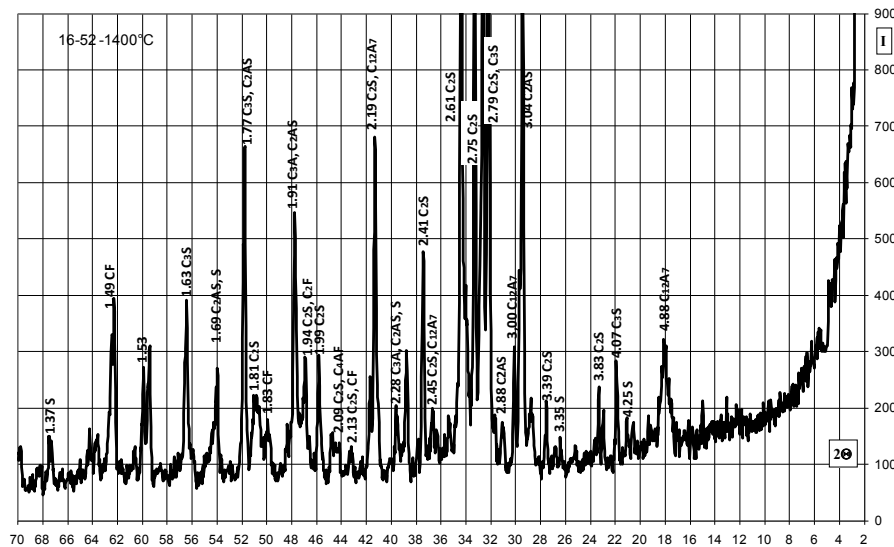


Рис. 4. Дифрактограма клінкеру з суміші 16-52

## Властивості в'язучого матеріалу і розчину

Показники	Код проби						
	В'язуче			Розчин			
	16-50	16-51	16-52	16-50	16-51	16-52	
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас.%	12	13	13	12	13	13	
Терміни тужавлення, хв.	початок	5	45	50	50	45	80
	кінець	30	95	65	85	95	100
Міцність на стиск через 28 діб, МПа	-	-	-	37,2	37,5	36,5	

чатку тужавлення знаходяться в інтервалі 45–80 хв., показники кінця тужавлення – в інтервалі 85–100 хв. (табл. 4). Міцність на стиск через 28 діб знаходиться на рівні 36,5–37,5 МПа.

Отримані результати тестувань проб портландцементу свідчать, що згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 за швидкістю тужавлення вони відносяться до групи нормальнотужавлюючих (термін початку від 45 хв. до 2 год.), характерними представниками якої вважаються портландцемент і шлакопортландцемент.

Очевидно також, що при загальній належності до однієї групи за швидкістю тужавлення проби досліджуваного цементного розчину від-

різняються за часом початку тужавлення в залежності від різновиду глинистого компоненту. Так, проби розчину 16-50 і 16-51 характеризуються часом початку тужавлення 45-50 проти 80 хв. для проби 16-52.

Співставлення результатів рентгенофазового аналізу та технологічних тестувань портландцементу з 3-компонентних сировинних сумішей з різновидами глинистого компоненту вказує, що відмінності в терміні тужавлення можуть бути пов'язані із встановленими особливостями фазового складу: зміною кількісного співвідношення кристалічних фаз кальцієвих силікатів  $C_2S$ ,  $C_3S$  і алюмінатних фаз  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $C_2AS$ .

## Висновки:

1. Хіміко-мінералогічний склад глинистої сировини як одного з основних компонентів вихідних сумішей для виготовлення цементного клінкеру є важливим фактором впливу на фізико-хімічні процеси при випалі та кінцеві властивості матеріалу.

2. Аналіз сумішей з різновидами глинистого компоненту на основі системи вапняк – зола виносу при випалі на максимальній температурі 1400°C показав, що отриманий портландцемент відноситься до групи нормальнотужавлюючих з границею міцності на стиск 36,5-37,5 МПа.

3. За даними рентгенофазового аналізу встановлено особливості фазоутворення при випалі досліджуваних сумішей, що залежать від мінералогічного складу глинистого компоненту і проявляються у диференціації ступеню розвитку і кількісного співвідношення фаз кальцієвих силікатів та алюмінатних фаз.

## 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. Пащенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербии, В.А. Старчевская – К.: Вища школа, 1985. – 440 с.
3. Ghosh S.N. Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing / Taylor & Francis, 2003. – Pp. 828.
4. Теория цемента / под ред. А.А.Пащенко. – К.: Будівельник, 1991. – 168 с.
5. Taylor H. F. W. Cement Chemistry / H. F. W. Taylor – London: Thomas Telford Publishing; 2 edition, 1997. – 459 p.
6. Winter Nicholas B. Understanding Cement. – WHD Microanalysis Consultants Ltd., 2012. – 206 p.
7. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986. – 463 с.
8. Черняк Л.П. Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу // Технологічний аудит и резервы производства. – 2013. – Т.6. – № 5(14). – С. 8–10.
9. Черняк Л.П. Модели спекаемости и кристаллизационная структура глинистых систем / Л.П. Черняк, С.П. Ничипоренко // Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов. – К.: Наукова думка. – 1980. – С. 220–221.



10. Полубояринов Д.Н. Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы / Д.Н. Полубояринов, В.Л. Балкевич, Р.Я. Попильский – М.: Госстройиздат, 1960. – 232 с.
11. Кононов М.Е. Исследование зависимости физико-технических свойств и фазового состава кианитового концентрата от температуры обжига / М.Е. Кононов, О.В. Поваляева, О.А. Ефимова // Силикатные материалы из минерального сырья и отходов промышленности. – Л.: Наука. – 1982. – С. 27–35.
12. Балкевич В.Л. Техническая керамика / В. Л. Балкевич – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
13. Свідерський В.А. Програмне забезпечення технології портландцементу / В.А. Свідерський, Л.П. Черняк, Н.О. Дорогань, А.С. Сорока // Строительные материалы и изделия. – К. – 2014. – № 1 (84). – С. 16–17.
14. Черняк Л.П. Мінералогічний склад і напрямки застосування глинистої сировини // Зб. Матеріали V міжнародної науково-технічної конференції «Композиційні матеріали» – Київ: НТУ У «КПІ». – 2010. – С. 30–33.
15. Цибенко М.Ю. Особливості складу та фазових перетворень при випалі спондилової глини / М.Ю. Цибенко, Н.О. Дорогань, Л.П. Черняк – Керамика: наука и жизнь, 2015. – № 2 (27). – С. 20–25.

**Цибенко М.Ю., Дорогань Н.А., Черняк Л.П.**

Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

## **ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ**

### **Аннотация**

Исследована зависимость состава и свойств портландцемента от разновидностей глинистого компонента в исходной сырьевой смеси. Проведены компьютерные расчеты состава сырьевых смесей. Показана зависимость возможной концентрации разновидностей глинистого компонента от заданных характеристик цемента. Установлены особенности фазообразования при обжиге клинкера. Показана связь свойств цемента с фазовым составом клинкера.

**Ключевые слова:** цемент, смесь сырьевая, состав минералогический, обжиг, клинкер, фазовый состав, свойства.

**Tsybenko M.Yu., Dorogan N.A., Cherniak L.P.**

National Technical University of Ukraine  
„Igor Sikorsky Kyiv Polytechnical Institute”

## **PHASE COMPOSITION OF CEMENT CLINKER USING VARIETIES OF CLAY RAW**

### **Summary**

The dependence of composition and properties of Portland varieties of clay component in the starting raw material mixture are investigated. Computer calculations compositions of material mixtures are conducted. The dependence of possible concentration of varieties of clay component from the specified characteristics of cement are shown. The features of phase formation during firing clinker are found. The connection between properties of cement and phase composition of clinker are shown.

**Keywords:** cement, mixture of raw material, mineralogical composition, firing, clinker, phase composition, properties.