

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.12737/article\_5940f019415d45.20479554

Калюжнов И.В., магистрант,  
Нураков Е.С., магистрант,  
Класен В.К., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

## ЗАВИСИМОСТЬ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КЛИНКЕРА ОТ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ

ilya.kalyuzhnov@mail.ru

Активность клинкера зависит от режима обжига, состава и свойств сырья. Одна из характеристик сырья оказывающая влияние на активность клинкера является - степень измельчения сырья. Установлены причины снижения качества цементного клинкера, которые заключаются в грубом помоле сырьевых компонентов. Новизна результатов заключается в том, что на активность клинкера большее влияние оказывает грубый помол не кварц содержащего компонента, а известняка. При тонком помоле всех компонентов формируется мелкокристаллическая микроструктура клинкера, при гидратации которого создается плотный цементный камень, обладающий повышенной прочностью. Плотная структура гидратных фаз подтверждается электронными микрофотографиями.

**Ключевые слова:** известняк, глина, тонкость помола, активность клинкера, цементный камень.

### Введение.

Исследованию влияния степени измельчения сырья на активность клинкера посвящено множество работ [1–15]. Как правило, большинство исследователей считают, что грубый помол глинистого компонента оказывает наибольшее негативное влияние на структуру клинкера и его активность. А влиянию степени измельчения известняка, исследователи отводят подчиненную роль.

Результаты ранее проведенного нами исследования, по повышению качества цемента на ТОО «Бухтарминская цементная компания» (БЦК) путем тонкого помола сырья согласуются с результатами промышленных экспериментов на предприятии. Так, на Бухтарминском цементном заводе (Казахстан) при проведении промышленного эксперимента по подаче глины напрямую в печной шламбассейн минуя сырье-

вые мельницы, были получены неожиданные результаты. А именно, наибольшее отрицательное влияние на активность клинкера оказывает грубый помол известняка, тогда как грубое измельчение глинистого компонента не привело к ощутимому снижению гидравлической прочности клинкера.

### Характеристика сырьевых компонентов и смесей.

Для исследования были отобраны сырьевые компоненты ТОО «БЦК». Химический состав компонентов, полученных смесей и клинкера представлен в табл. 1. Для выяснения причин влияния состава сырьевых смесей и тонкости помола отдельных компонентов были проведены, рентгенофазовый (РФА) и комплексный термический анализы соответствующих материалов.

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов, смеси и клинкера

Материал	Содержание оксидов, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	ППП	Прочие
Известняк	1,50	0,05	0,04	55,0	0,20	–	–	43,2	0,01
Глина	57,9	14,8	5,30	7,60	2,18	0,21	3,15	8,39	0,47
Железная руда	15,1	1,67	81,1	0,67	0,10	0,72	0,3	–	0,34
Бокситы	20,1	44,9	12,9	0,34	0,09	0,51	0,51	17,7	2,95
Смеси №1...3	13,7	3,74	3,11	43,3	0,60	0,07	0,67	34,7	0,11
Клинкер	20,98	5,73	4,76	66,3	0,92	0,11	1,03	–	0,15

Фазовый состав компонентов определенным методом рентгеновской дифракции представлен

на рис. 1. На рентгенограмме известняка все основные отражения принадлежат кальциту CaCO<sub>3</sub>

и кварцу  $\text{SiO}_2$ , глина состоит в основном из кварца, монтмориллонита, альбита, иллита, каолинита и карбонатов кальция и магния. Для повышения содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в сырьевой смеси использовался боксит фазовый состав, которого представлен гиббситом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , бемитом

$\text{AlOOH}$ , каолинитом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и небольшим количеством гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В качестве железосодержащего компонента сырьевой смеси используется железная руда, фазовый состав которой в основном состоит из гематита и небольшого количества кварца.

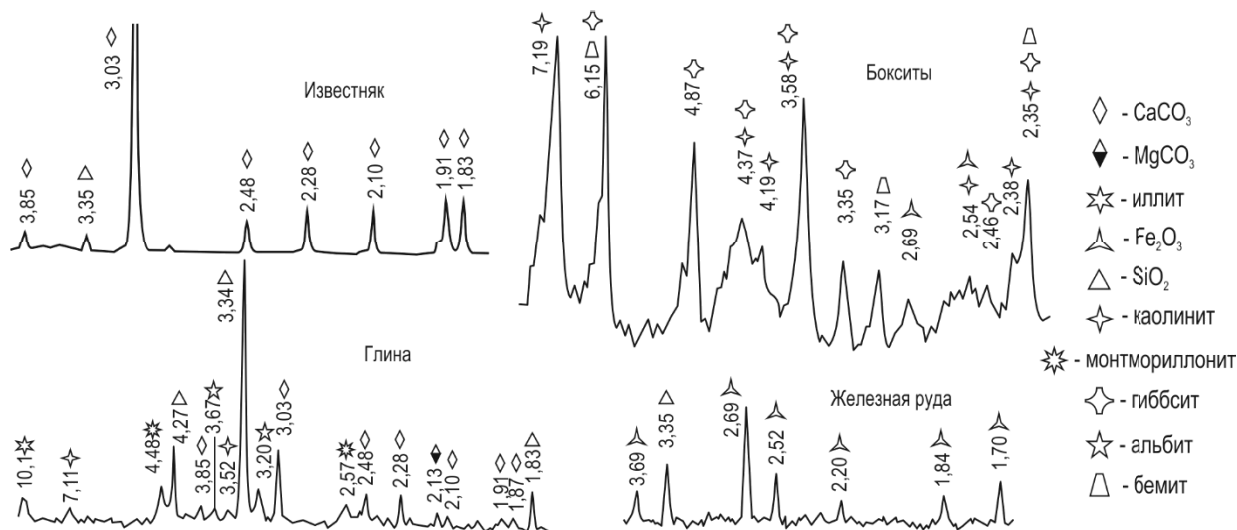


Рис. 1. Фазовый состав компонентов

Комплексный термический анализ (КТА) подтверждает данные РФА и дополнительно показывает превращение компонентов в процессе нагрева (рис. 2). Так, при температуре 822 °С происходит разложение  $\text{CaCO}_3$  в известняке, а при 725 °С в глине. На кривой ДТА глины, пик при температуре 88 °С характеризует удаление адсорбированной воды, пик потери массы примерно при 150 °С в виде ступеньки на кривой соответствует удалению межпакетной воды из монтмориллонита и гидрослюда, а при 470 °С –

удалению конституционной воды из каолинита и иллита. Эндозэффект при температуре 573 °С на термограмме известняка и при 545 °С на термограмме глины обусловлен полиморфным превращением  $\beta\text{-SiO}_2 \rightarrow \alpha\text{-SiO}_2$ . Эти процессы, естественно, приводят к перестройке кристаллических решеток вышеприведенных минералов и, следовательно, в связи с проявлением эффекта Хедвалла, значительно интенсифицируют взаимодействие между вновь возникающими фазами.

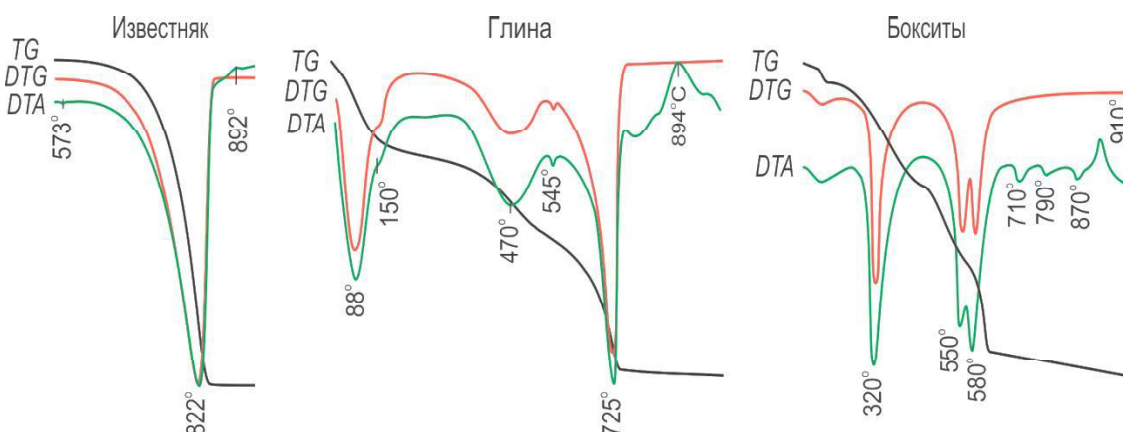


Рис. 2. Термограммы сырьевых компонентов

Для исследования влияния степени измельчения сырьевых компонентов на активность клинкера были приготовлены 3 смеси с различной степенью измельчения компонентов. Характеристика сырьевых смесей и клинкера представлена в табл. 2. Так в смеси № 1 грубые ча-

стицы представлены карбонатной составляющей смеси – известняком, а в смеси № 2 – глиной. Смесь № 3 была подвергнута тонкому помолу до полного прохождения через сито 008. При помощи лазерной гранулометрии был исследо-

ван гранулометрический состав полученных сырьевых смесей рис. 3.

Из рисунка видно, что при тонком помоле смеси известняка и глины все частицы имеют размер менее 80 мкм, а при грубом их измельчении размер достигает 200 мкм. Кроме того, при грубом помоле известняка и глины дифферен-

циальная кривая тонкости помола имеет два максимума и у смеси, где грубые частицы внесены глинистой составляющей, второй экстремум более выражен, чем у смеси № 1. Вероятно, это связано с наличием в глине трудно измельчаемого минерала – кварца.

Таблица 2

### Характеристика сырьевых смесей и клинкера

Соотношение компонентов, %				
Смеси	Известняк	Глина	Руда-Fe	Боксит
№ 1... 3	75,8	20,6	2,2	1,3
Смеси	Характеристика компонентов сырьевой смеси по тонкости помола			
	Компонент	$R_{008}, \%$	$R_{02}, \%$	
№ 1	Известняк	20	10	
№ 2	Глина	80	20	
№ 3	Все компоненты	0	0	
Клинкер	КН	Модули		
		$n$	$p$	
	0,94	2,0	1,2	
Фазовый состав				
$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$	
65,3	10,8	7,1	14,5	

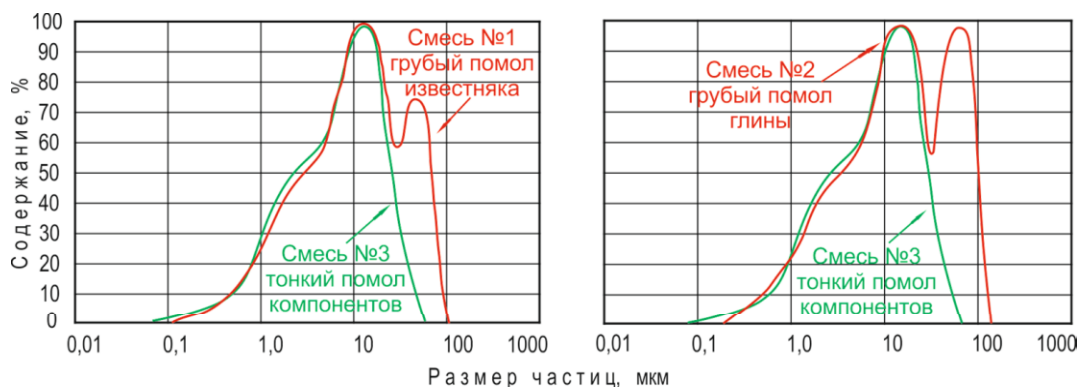


Рис. 3. Сравнительный гранулометрический состав сырьевых смесей

### Влияние тонкости помола сырьевых компонентов на микроструктуру и гидравлическую активность клинкера.

Для определения активности клинкера сырьевые смеси обжигались при 1450 °С с 40 мин выдержкой. Синтезированный клинкер измель-

чался с 5 % гипса до удельной поверхности 320 ± 10 м<sup>2</sup>/кг. Из полученного цемента формовались образцы-кубы без песка с размером ребра 1,41 см при В / Ц = 0,26. Образцы испытывались на сжатие в 2-е, 7-м и 28-м сут твердения, результаты которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

### Результаты физико-механических испытаний цемента

Характеристика компонента	Прочность при сжатии, МПа		
	2 сут	7 сут	28 сут
Грубый помол известняка	26,1	36,9	37,4
Грубый помол глины	65,5	93,4	90,4
Тонкий помол компонентов	76,8	109,4	117,3

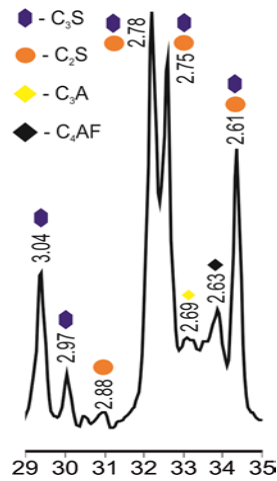


Рис. 4. Фазовый состав клинкера

Анализ представленных результатов физико-механических испытаний позволяет сделать вывод, что грубый помол известняка оказывает большее отрицательное влияние на активность клинкера, чем грубый помол глинистого компо-

нента. Так, активность клинкера в 28 сут возрасте, при грубом помолу известняка снижается на 35 %. Если же грубому помолу подвергнуть глинистый компонент, то активность клинкера практически снижается всего на ~ 10 %.

Фазовый состав клинкера исследовался методом рентгеновской дифракции. Результаты РФА, приведенные на рис. 4, свидетельствуют, что клинкер представлен основными фазами  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  и  $C_4AF$ , которые соответствуют расчетным значениям, приведенным в табл. 2.

Микроскопические исследования аншлифов клинкера в отраженном свете (рис. 5) показали, что при тонком помолу известняка и глины наблюдается, равномерное распределение и четкая кристаллизация минералов клинкера. Такая микроструктура клинкера благоприятно сказывается на прочность гидратированного цементного камня.

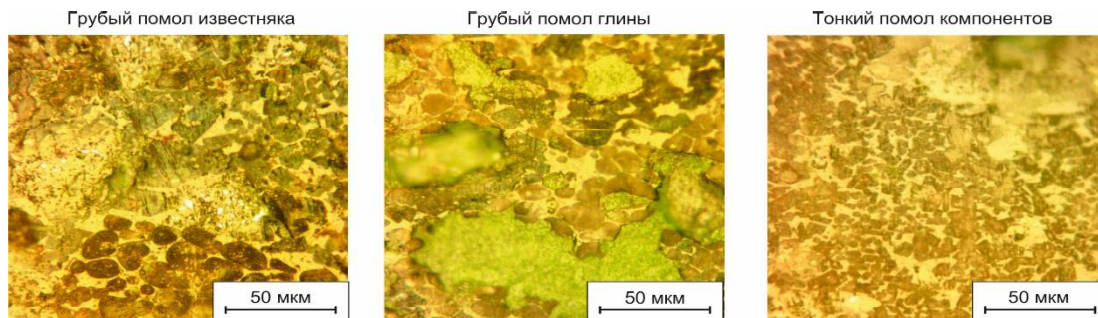


Рис. 5. Влияние тонкости помола сырьевых компонентов на микроструктуру клинкера

**Влияние тонкости помола сырьевых компонентов на гидратацию цемента.**

Для выяснения причин, влияния тонкости помола отдельных сырьевых компонентов на

активность клинкера были проведены комплексный термический (КТА) анализы гидратированных цементов в различные сроки твердения рис. 6.

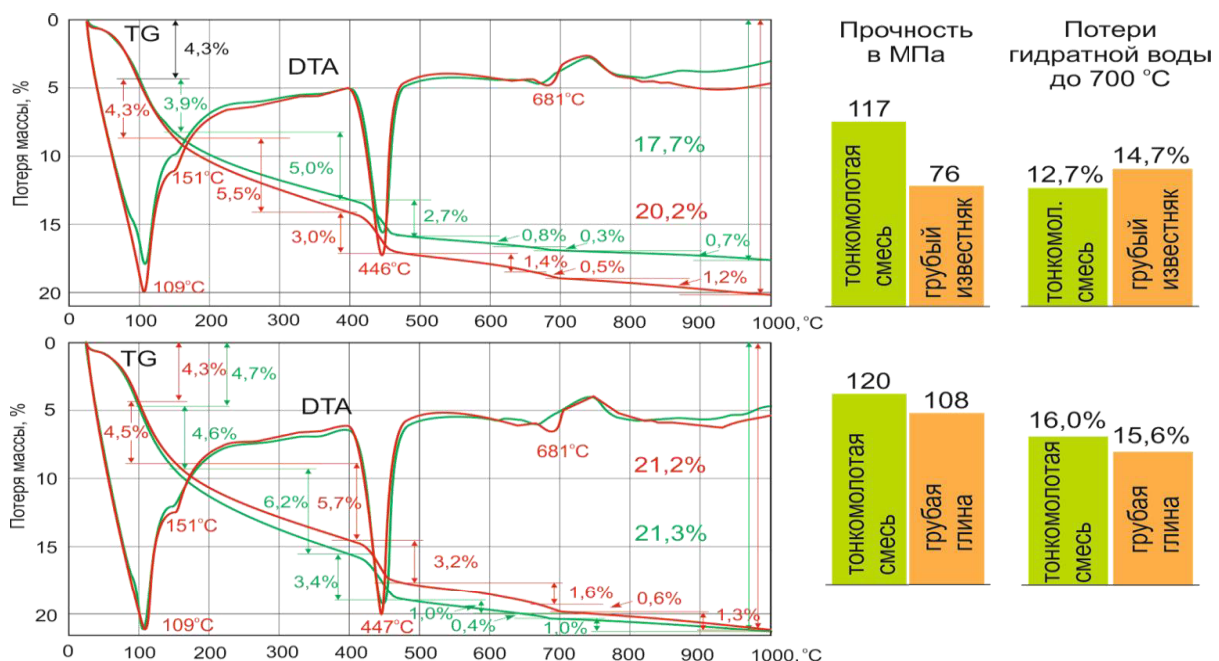


Рис. 6. Комплексный термический анализ гидратированных цементов через 28 сут твердения

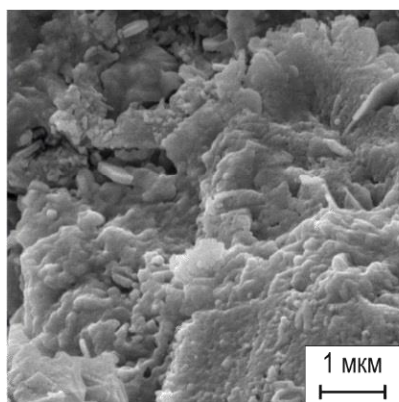


По данным КТА видно, что степень гидратации в данном случае не определяет гидравлическую активность клинкера. Так, потери массы при нагреве гидратированных цементов (кривые  $TG$ ), обусловленные выделением связанной воды, свидетельствуют, что на верхнем рисунке повышенной прочностью обладает цемент с меньшей степенью гидратацией. На нижнем же – наблюдается обратная зависимость, т.е. повышенную прочность имеет более гидратированный цемент. Следовательно, различная гидравлическая прочность клинкера обусловлена не степенью гидратацией цемента, а фазовым составом и структурой цементного камня.

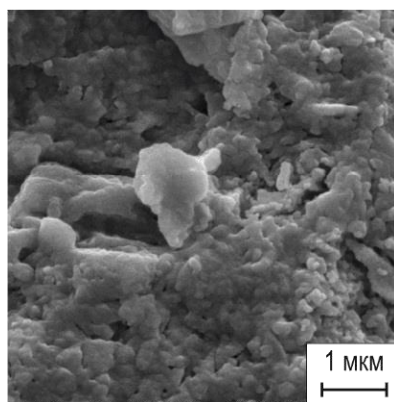
### Зависимость микроструктуры цементного камня от тонкости помола сырьевых компонентов.

Исследования гидратных фаз на растровом электронном микроскопе свидетельствуют, что при тонком помоле известняка и глины образуется цементный камень с плотной равномерной структурой, которая обуславливает его высокую прочность (рис. 7). При грубом же помоле известняка и глины наблюдается более рыхлая микроструктура гидратных фаз, обладающая пониженной прочностью. Эти результаты хорошо согласуются с микроструктурой клинкера (см. рис. 5).

Низкая прочность  $R_{28} = 76,8$  МПа  
грубый помол известняка



Пониженная прочность  $R_{28} = 109,4$  МПа  
грубый помол глины



Высокая прочность  $R_{28} = 117,3$  МПа  
тонкий помол компонентов

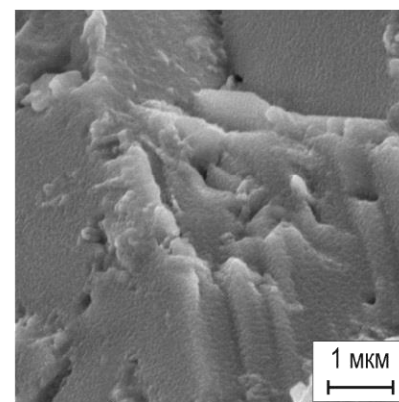


Рис. 7. Микроструктура цементного камня при пониженной и повышенной прочности в 28 сут

### Выводы.

1. Пониженная активность клинкера на Бухтарминском цементном заводе обусловлено не столько минералогическим составом сырьевой смеси, сколько тонкостью помола отдельных компонентов. При увеличении тонкости помола сырьевых компонентов активность клинкера повышается. Особенно целесообразно тонко измельчать известняк, при уменьшении остатка на сите 008 от 20 до 0 % активность клинкера увеличивается на ~ 35 %.

2. Высокая гидравлическая прочность клинкера, полученного из тонкомолотого сырья, обусловлена не степенью гидратации цемента, а микроструктурой гидратных фаз. Электронные микрофотографии цементного камня свидетельствуют, что тонкий помол сырьевых компонентов обеспечивает плотную повышенную прочности структуру гидратных фаз, которая является следствием гидратации рациональной микроструктуры клинкера.

3. Для повышения качества цемента на Бухтарминском цементном заводе необходимо обеспечить более тонкий помол сырьевых компонентов, особенно известняка.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сычев М.М. Технологические свойства сырьевых цементных шихт. М.: Госстройиздат, 1962. 136 с.
2. Рогачев С.П., Михин А.С., Коробков М.И., Классен В.К., Классен А.Н. Некоторые причины изменения активности клинкера на «Себряковцемент» // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. № 10. С. 263–266.
3. Сычев М.М., Кичкина Е.С., Астахова М.А. К вопросу о кинетике твердофазовых процессов // Труды Гипроцемента. 1964. Вып. 28.
4. Букки Р. Влияние природы и подготовки исходных веществ на реакционную способность сырьевых смесей // 7-ой Международный конгресс по химии цемента. Париж. 1980. С. 3–48.
5. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцементный клинкер. М.: Стройиздат, 1967. 304 с.
6. Макашев С.Д. Влияние физико-химических свойств сырья на реакционную способность сырьевой смеси и процессы минералобразования клинкера // 6-ой Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т.1.

7. Кравченко Н.В., Власова М.В., Юдович Б.Э. Высокопрочные и особо быстротвердеющие портландцементы. М.: Стройиздат, 1971.

8. Альбац Б.С., Коугия М.В., Судакас Л.Г. и др. Технические требования к цементному сырью. М.: Концерн Цемент, 1996. 94 с.

9. Канцельпольский И.С., Терехович С.В., Дрожжин А.Х. Оптимизация тонкости помола сырьевой смеси // Цемент. 1971. № 9.

10. Дрожжин А.Х. Технологические особенности получения клинкера и высокопрочного портландцемента на основе сырья укрупненного помола: Автореф. дис. канд. техн. наук. - Ташкент, 1974. 17 с.

11. Шейн А.Л. Оптимизация дисперсности и химического состава сырьевой смеси при получении малоэнергоёмкого клинкера: Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва, 1994. 18 с.

12. Moir G.K. Influence of Raw Mix on Heterogeneity on Ease of Combination and Clinker Strength Potential // Proceedings of the 10 Int. Cong. on the Chemistry of Cement, Sweden, 1997. Vol. 1. 8 pp.

13. Лёрке П., Чукмарев А.Н., Коробков П.Ф. Промышленный опыт энергосберегающего производства цемента из экстремально грубой сырьевой смеси // Цемент. 2014. № 3. 76–85 с.

14. Lorke P., Rock R., Herzinger E. Energyefficient cement production using an extremely coarse raw mix. Part 2 // ZKG International. 2013. № 6. P. 48–58.

15. Lorke P., Rock R., Herzinger E. Energyefficient cement production using an extremely coarse raw mix. Part 1 // ZKG International. 2013. № 3. P. 48–58.

---

**Kalyuzhnov I.V., Nurakov E.S., Klassen V.K.**

**DEPENDENCE HYDRAULIC ACTIVITY CLINKER FROM GRINDING DEGREE OF SEPARATE RAW MATERIAL COMPONENTS**

*The clinker activity depends from burning mode, composition and properties of the raw materials. One of the characteristics of the raw materials has an effect on the activity of the clinker is - the degree of grinding raw materials. The reasons of reduction in quality cement clinker, which consist in the coarse grinding of raw materials. The novelty of the results is that grater clinker activity influenced coarse grind component containing no quartz, and limestone. With fine grinding of all components, a fine-crystalline microstructure of the clinker is formed, with hydration of which a solid cement stone is created, which has increased strength. Solid structure of hydrate phase is confirmed by electron microphotographs.*

**Key words:** limestone, clay, fineness, clinker activity, cement stone.

---

**Калужнов Илья Валерьевич**, магистрант кафедры технологии цемента и композиционных материалов

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: ilya.kalyuzhnov@mail.ru

**Нураков Ерсайын Санотбекович**, магистрант кафедры технологии цемента и композиционных материалов

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Классен Виктор Корнеевич**, доктор технических наук, профессор кафедры технологии цемента и композиционных материалов

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: klassen.vk@yandex.ru