

СОХТМОН ВА МЕЪМОРИЙ - СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА - CONSTRUCTION AND ARCHITECTURE

УДК: 666.94.052.5

DOI: 10.65599/ENG5669

ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СЫРЬЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ГИДРАВЛИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КЛИНКЕРА

А.А. Акрамов

Таджикский технический университет имени академика М.С.Осими

Активность клинкера определяется режимом обжига, химическим составом и свойствами исходного сырья. Среди факторов, влияющих на качество клинкера, ключевую роль играет дисперсность сырьевой смеси. Выявлено, что ухудшение показателей цементного клинкера связано с недостаточной тонкостью измельчения компонентов. Особое значение имеет помол известняка — именно его грубый размол оказывает более значимое воздействие на активность клинкера по сравнению с аналогичным процессом для не кварцевого материала. Однородное тонкое измельчение всех компонентов приводит к образованию мелкозернистой микроструктуры клинкера, обеспечивающей при гидратации формирование плотного цементного камня с повышенной прочностью.

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

ТАЪСИРИ АЛОҲИДАИ АШЪЁИ ХОМИ КОМПОНЕНТҲО БА ФАЪОЛИЯТИ ГИДРАВЛИКИИ КЛИНКЕР

А.А. Акрамов

Фаъолияти клинкер аз рӯи режими сӯзишворӣ, таркиби химиявӣ ва ҳосиятҳои ашъи хом муайян карда мешавад. Дар байни омилҳои, ки ба сифати клинкер таъсир мерасонанд, парокандагии омехтаи ашъи хом нақши асосиро мебозад. Муайян карда шуд, ки бад шудани қори клинкери цемент аз сабаби нокифояи суфта шудани компонентҳо мебошад. Суфтакунии оҳаксанг маҳсусан муҳим аст — ҳусусан суфтакунии дағал ба фаъолияти клинкер таъсири муҳим муҳим мерасонад, назар ба масолеҳи ғайриқварти, ки бо чунин раванд суфта шудаанд. Ҳангоми баробар майда-суфта намудани ҳамаи компонентҳо, микроструктураи клинкери майда-дона ҳосил мегардад, ки он дар раванди гидротатсия ба ташаккулёбии санги сементии зичиаш баланд, ба мустақамии механикии зиёд мусоидат менамояд.

Калидвожаҳо: оҳаксанг, гил, майда суфтакунии, фаъолияти клинкер, санги сементӣ.

INFLUENCE OF INDIVIDUAL RAW MATERIAL COMPONENTS ON THE HYDRAULIC ACTIVITY OF CLINKER

A.A. Akramov

The activity of clinker is determined by the firing mode, chemical composition and properties of the feedstock. Among the factors affecting the quality of clinker, the dispersion of the raw material mixture plays a key role. It was revealed that the deterioration of cement clinker parameters is associated with insufficient fineness of grinding the components. Limestone grinding is of particular importance — it is its coarse grinding that has a more significant effect on clinker activity compared to a similar process for non-quartz material. Homogeneous fine grinding of all components leads to the formation of a fine-grained microstructure of clinker, which ensures the formation of dense cement stone with increased strength during hydration.

Keywords: limestone, clay, grinding fineness, clinker activity, cement stone.

Введение

Существует ряд работ [1–17], посвящённых анализу воздействия степени дробления исходного сырья на каталитическую активность клинкеров. Обычно авторы полагают, что крупные фракции глины наиболее существенно ухудшают микроструктуру клинкера и снижают его реакционную способность, тогда как степень дробления известняка воспринимается как фактор второстепенного значения.

Полученные нами результаты предварительного анализа, направленного на улучшение качества цемента на производственном комплексе ООО «Хуаксин Гаюр Цемент» за счёт более тонкого измельчения сырьевой смеси, совпали с данными промышленных испытаний, проводившихся на объекте. Однако при реализации эксперимента по прямому вводу глины в шламбассейн печи без её предварительной переработки в сырьевых мельницах были зафиксированы неожиданные результаты: наибольшее снижение активности клинкерного продукта отмечалось при крупном помолу известняка, тогда как рост доли глинистых компонентов не вызвал заметного падения гидравлической прочности готовой продукции.

Материалы и методы исследования

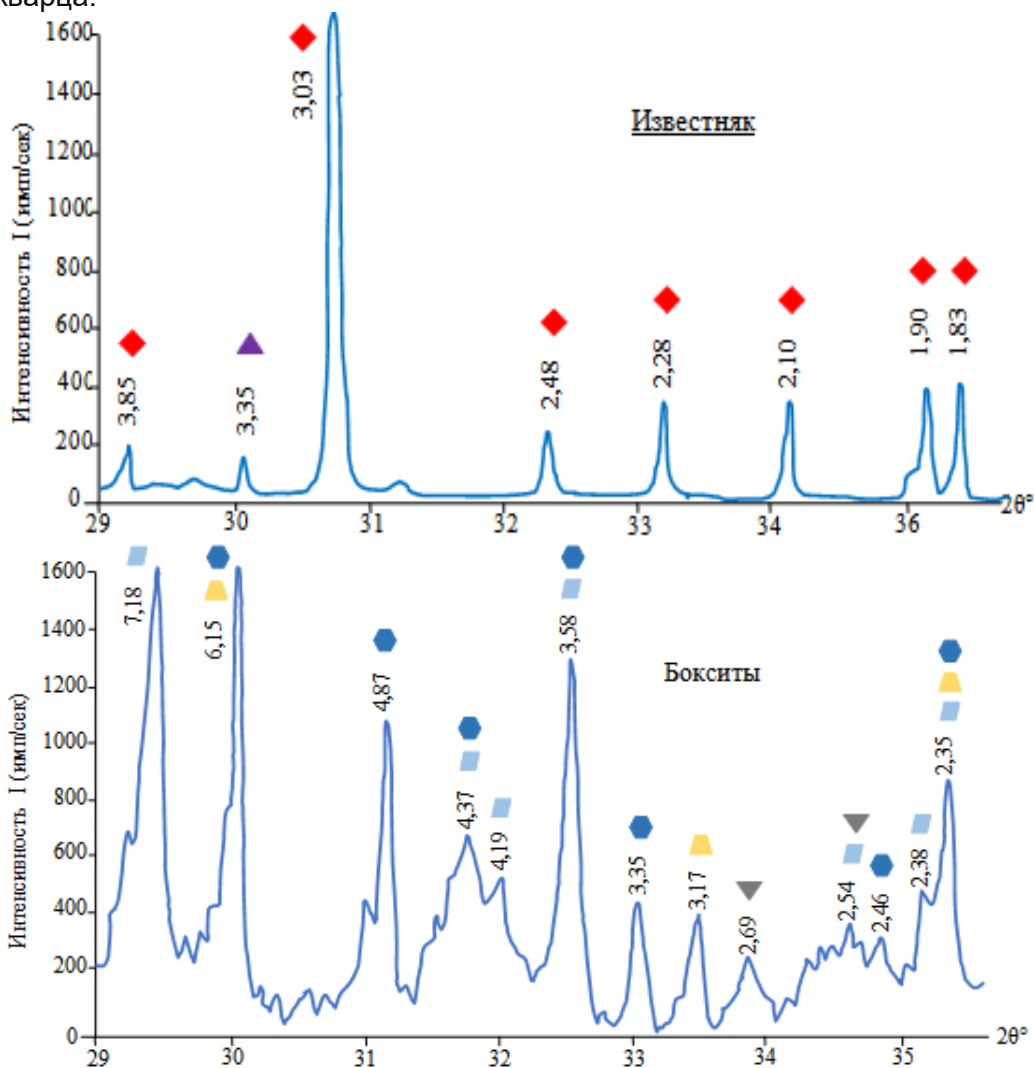
В качестве объектов исследования выступили первоначальные сырьевые компоненты и смеси, применяемые на производственном предприятии ОАО «Хуаксин Гаюр Цемент». Состав исходных материалов, образовавшихся смесей и клинкера представлен в таблице 1. Чтобы выявить

влияние химического состава сырьевой смеси и степени дисперсности отдельных компонентов, выполнены рентгеноструктурный анализ и комплексный термический анализ проб.

Таблица 1 – Композиция химических элементов исходных компонентов, смеси и клинкера

Материал	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ 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	0,30	-	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	37,7	0,11
Клинкер	20,98	5,73	4,76	66,3	0,92	0,11	1,03	-	0,15

Фазовый состав компонентов, определённый рентгеновскими методами анализа, представлен на рисунке 1. Рентгенограмма известняка отображает доминирующие пиковые полосы, характерные для кальцита CaCO₃ и кварца SiO₂. Глинистые породы включают, главным образом, кварц, монтмориллонит, альбит, иллит, каолинит, а также карбонаты кальция и магния. Для повышения содержания Al₂O₃ в исходной смеси использовался боксит, фазовый состав которого состоит из гиббсита (Al₂O₃·3H₂O), бёмита (AlOOH), каолинита (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) и небольшого количества гематита (Fe₂O₃). В качестве железосодержащей добавки выступала железная руда, преобладающим компонентом которой является гематит с минимальными примесями кварца.



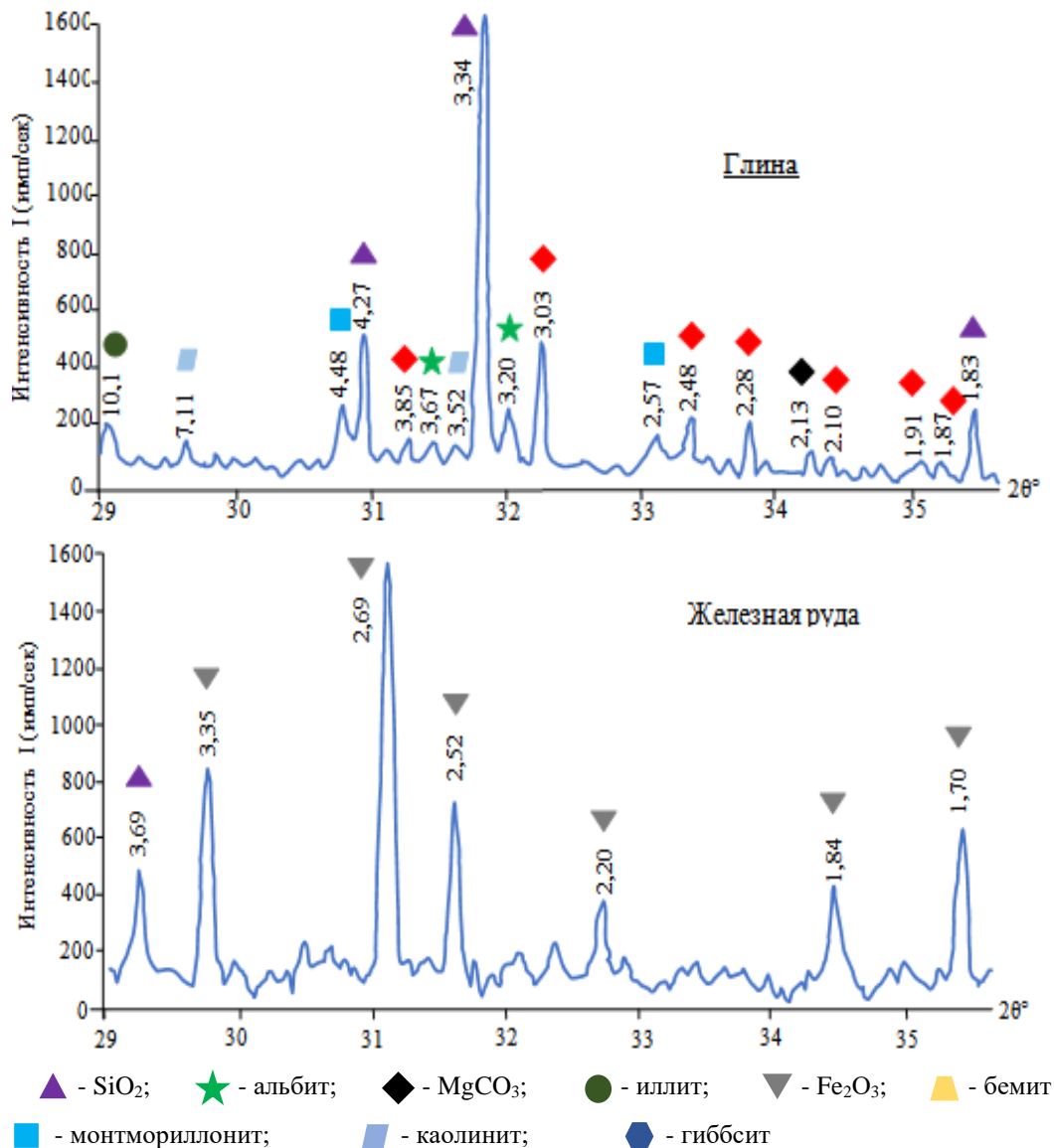


Рисунок 1 – Фазовый состав компонентов

Обсуждение

Комплексный термический анализ (КТА) расширяет информацию, полученную при рентгеновском фазовом анализе, позволяя зафиксировать изменения в структуре материалов при их нагревании (см. рисунок 2). При температуре 822 °С в известняке протекает декарбонизация CaCO₃, тогда как в глине термическое разложение начинается уже при 725 °С. На дифференциально-термограмме глины пик при 88 °С указывает на испарение адсорбированной влаги, ступенчатое снижение массы около 150 °С связано с выходом межслойной воды из монтмориллонита и гидрослюда, а максимум при 470 °С отражает удаление конституционной воды из каолинита и иллита. Эндотермические явления при 573 °С на термограмме известняка и 545 °С – на глине вызваны переходом β – SiO₂ → α – SiO₂. Эти превращения сопровождаются перестройкой кристаллической решётки минералов, что при наличии эффекта Хедвалла усиливает активность новых образовавшихся фаз.

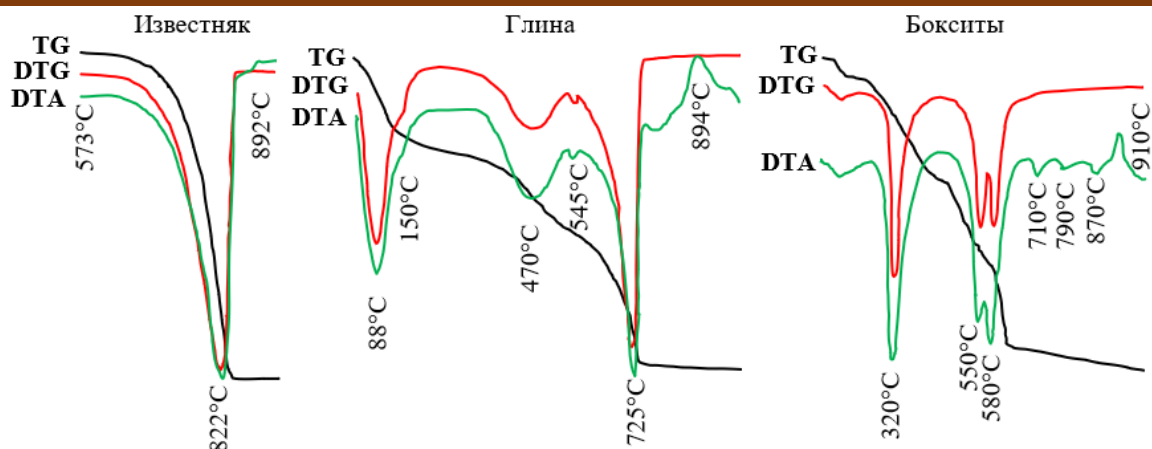


Рисунок 2 – Инфракрасные снимки первоначальных веществ

Оценка влияния степени измельчения исходных компонентов на активность клинкера выполнена по трем вариантам составов с разной степенью дробления ингредиентов. Показатели сырьевых смесей и полученных проб клинкера приведены в таблице 2. В образце № 1 преобладали крупные фракции, связанные с карбонатным компонентом, в образце № 2 – мелкие глинистые частицы. Проба № 3 подвергалась тщательному измельчению до полного прохождения сквозь сито с диаметром отверстий 008. Гранулометрический состав готовых смесей определен методом анализа рассеяния света с использованием лазерной технологии (см. рисунок 3).

Согласно графикам, при тонком помоле подавляющее число частиц остаётся ниже 80 мкм, тогда как при грубом измельчении наибольший размер фрагментов достигает 200 мкм. Двухпиковая форма кривой дисперсности при грубом помоле свидетельствует о наличии двух различных фракционных групп; при этом второй пик, характеризующийся высокой концентрацией глинистых компонентов, проявляется отчётливее, что может быть связано с наличием труднораздробимого минерала — кварца.

Таблица 2 – Описание состава сырьевой смеси и клинкера

Соотношение компонентов, %				
Смеси	Известняк	Глина	Руда Fe	
№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 ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₃ AF	
65,3	10,8	7,1	14,5	

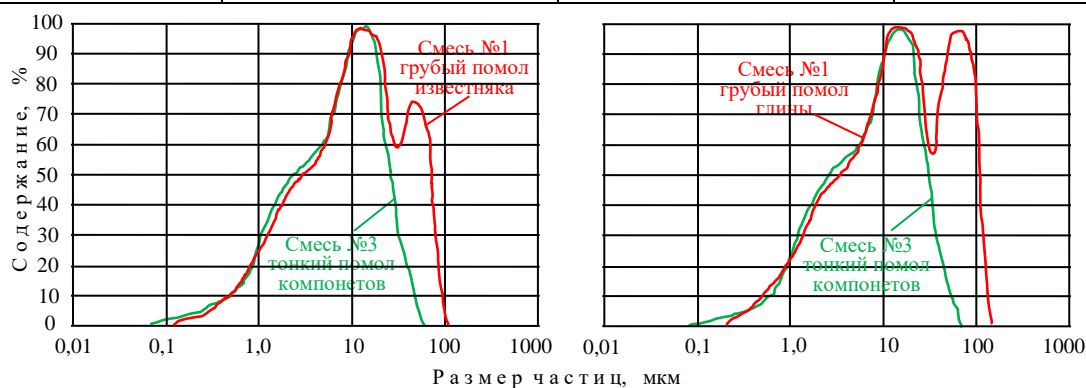


Рисунок 3 – Сопоставительный гранулометрический анализ исходных составов

Влияние степени дробления первичного материала на структурные параметры и гидравлические свойства клинкера.

Активность клинкера оценивалась по итогам спекания сырьевой массы при температуре 1450 °С в течение 40 мин. Образовавшийся клинкер совместно с 5 % гипса измельчали до получения удельной поверхности $320 \pm 10 \text{ м}^2/\text{кг}$. С использованием полученной пудры формовали кубические образцы (ребро – 1,41 см), не применяя наполнители, при соотношении вода/цемент В/Ц = 0,26. Предел прочности при сжатии определялся через 2, 7 и 28 суток твердения; данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Итоги механико-физических исследований цемента

Характеристика компонента	Прочность компонента, 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	10,4	117,3

Сравнительный анализ данных физико-механических испытаний демонстрирует, что грубое измельчение известняка вызывает более выраженный негативный эффект на активность клинкера по сравнению с аналогичной обработкой глинистого компонента. При этом при использовании крупнозернового известняка активность клинкера через 28 суток снижается до 35 %, в то время как при грубом помоле глины — всего на ~10 %.

Анализ фазового состава клинкера методом рентгеноструктурного исследования подтвердил присутствие ключевых минералов — C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF , что соответствует данным, приведённым в таблице 2.

Исследование микроструктуры клинкера после шлифовки в отражённом свете (рис. 5) показало, что при высокой степени дробления как известняка, так и глины обеспечивается однородное распределение минеральных компонентов и чётко выраженная кристаллическая решётка. Подобная структура способствует повышению механической прочности гидратированного цементного камня.

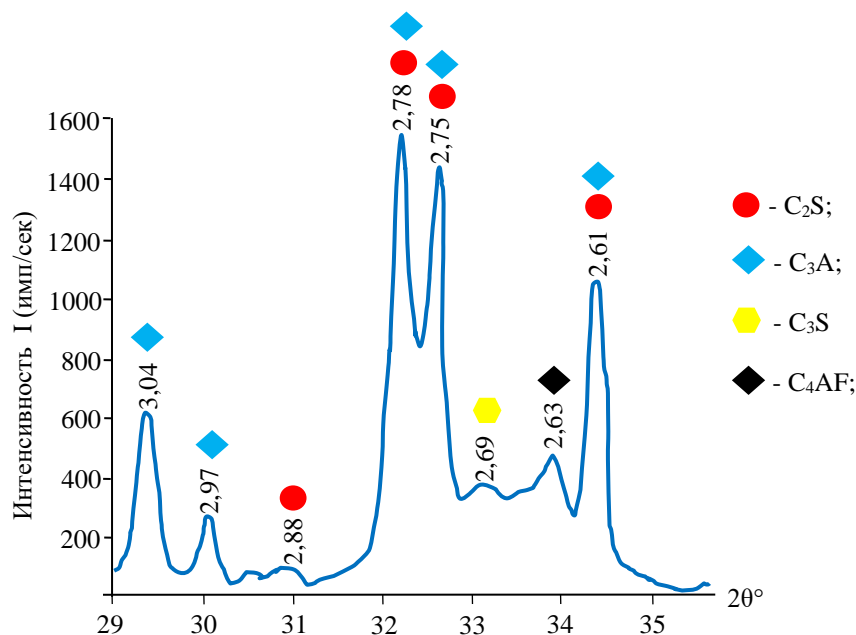
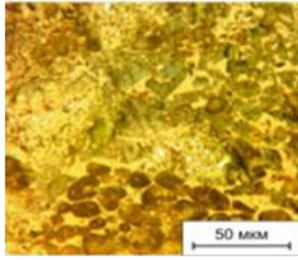
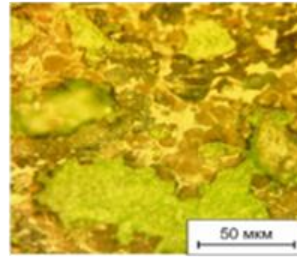


Рисунок 4 – Состав фаз в клинкере

Грубый помол известняка



Грубый помол глины



Грубый помол компонентов

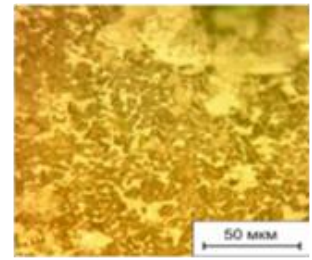
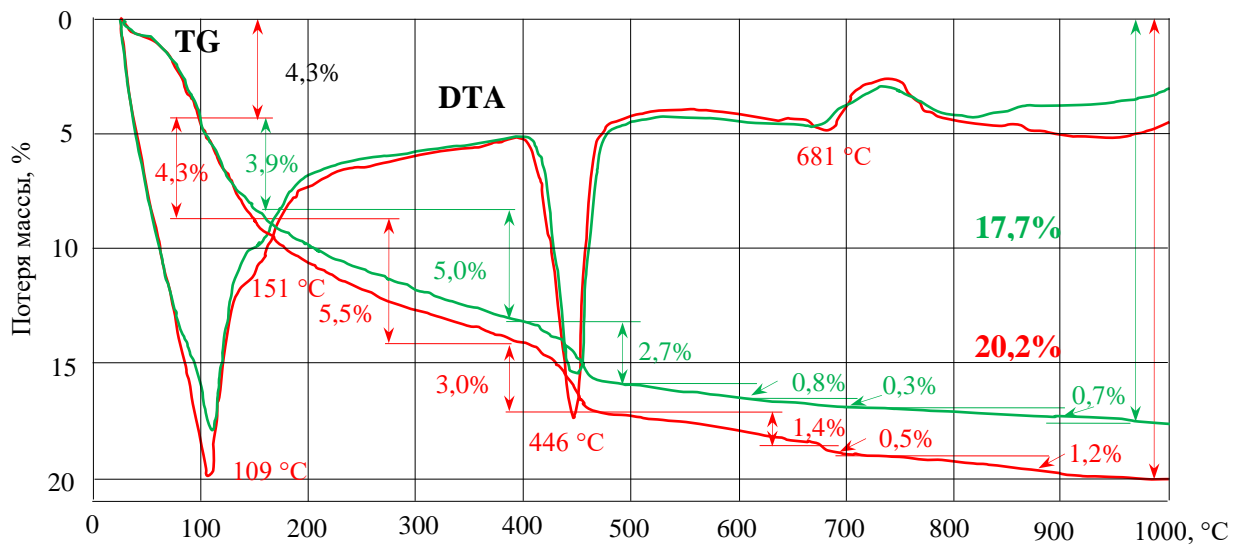


Рисунок 5 – Влияние степени измельчения исходных компонентов на микротопологию клинкера

Воздействие уровня дробления сырьевых компонентов на ход гидратации цемента

Для выявления влияния степени измельчения отдельных компонентов сырья на активность клинкерной фазы проведён комплексный термический анализ (КТА) гидратированных цементных образцов на разных этапах твердения; результаты приведены на рис. 6.



Прочность в МПа

117



76



Потери гидратной воды до 700 °С

12,7 %



14,7 %



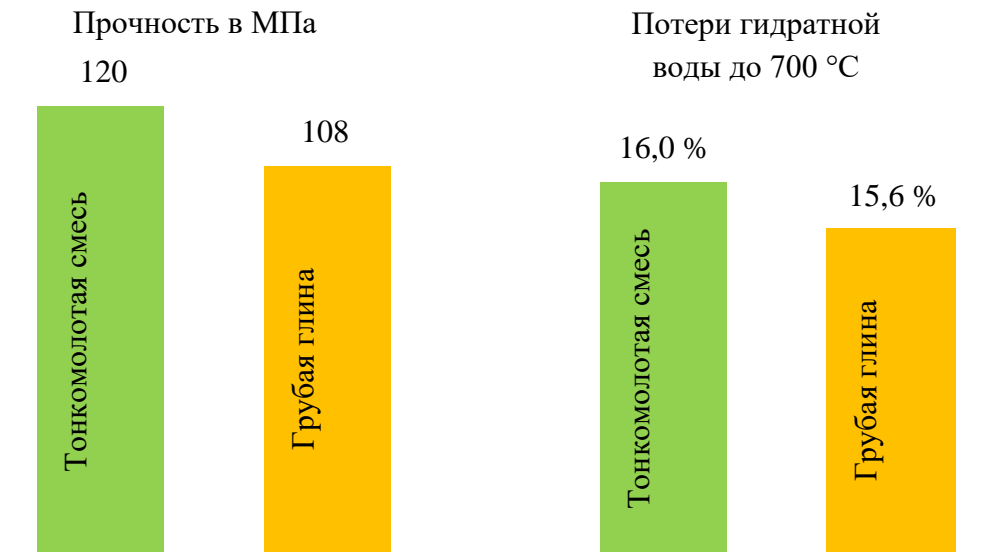
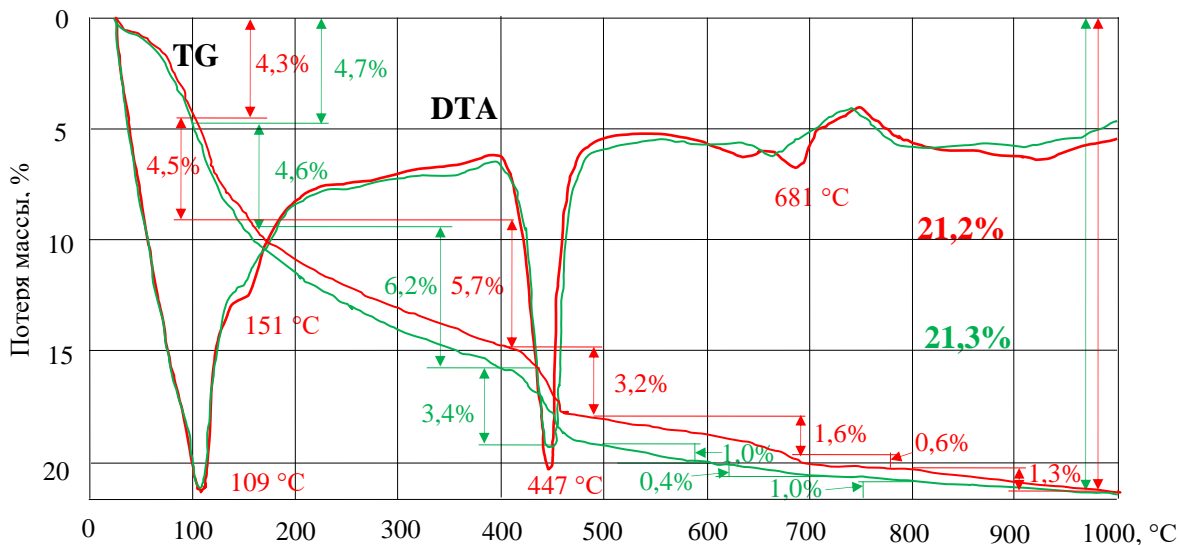
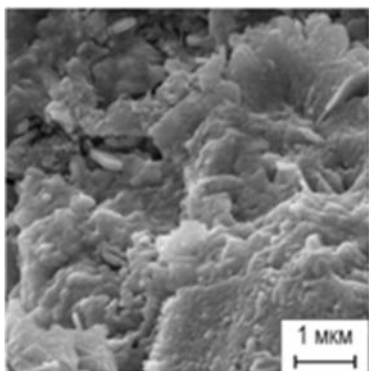


Рисунок 6 – Термическое исследование смесей на основе цемента с участием воды по истечении 28 дней твердения.

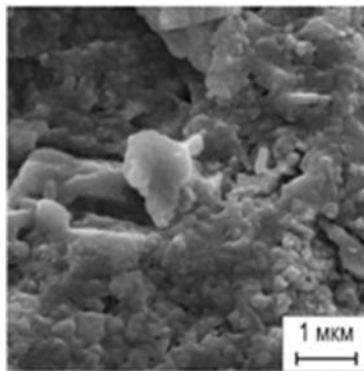
Результаты КТА свидетельствуют о том, что степень гидратации не отражает напрямую гидравлическую активность клинкера. Потеря массы при нагревании (кривые ТГ), обусловленная выделением связанной воды, говорит о том, что на верхнем графике цемент с меньшей степенью гидратации проявляет большую прочность, тогда как на нижнем – наибольшее значение прочности наблюдается у более сильно гидратированного образца. Следовательно, различия в механических характеристиках обусловлены не уровнем гидратации, а спецификой фазового состава и микроструктурными особенностями цементного камня.

Исследование гидратационных фаз с использованием сканирующего электронного микроскопа выявило, что мелкое измельчение известняка и глины способствует образованию цементного камня с плотной и единообразной структурой, обеспечивающей повышенную прочность (рисунок 7). При грубом помоле этих компонентов формируются менее плотные и неоднородные по структуре продукты гидратации, что связано с уменьшением механических свойств материала. Полученные результаты согласуются с наблюдениями за микроструктурой клинкеров (см. рисунок 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

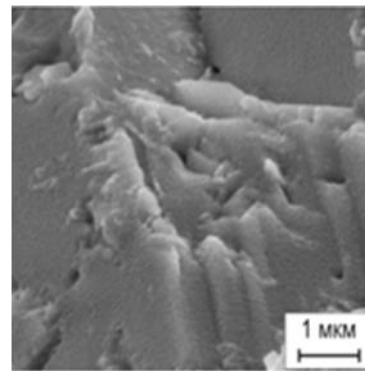


Рисунок 7 – Структура микропространства цементного камня при пониженной и повышенной прочности через 28 суток

Выводы

1. Активность клинкера на предприятии ООО «Хуаксин Гаюр Цемент» во многом зависит от размера частиц исходных компонентов, а не от их минералогического состава. Повышение степени измельчения сырьевой смеси способствует увеличению активности клинкера; наибольший эффект достигается при тонком помоле известняка – уменьшение остатка на сите 0,08 мм с 20 до 0 % обеспечивает прирост активности около 35 %.

2. Высокая гидравлическая прочность клинкера, полученного из тонко измельченного сырья, обусловлена структурными особенностями гидратационных продуктов на микроуровне, а не скоростью процесса гидратации цемента.

3. Анализ электронными микроскопами показывает, что тонкий помол сырья способствует формированию плотной, высокопрочной структуры гидратационных продуктов за счет гидратации хорошо организованной микроструктуры самого клинкера.

4. Для улучшения качества цемента на предприятии ООО «Хуаксин Гаюр Цемент» требуется повысить степень измельчения исходных материалов, в особенности известняка.

Рецензент: Қаландарбеков И. — д.т.н., профессор кафедры «Промышленное и гражданское строительство» ТПУ им. акад. М.С.Осими.

Литература

1. Сычев М.М. Технологические свойства сырьевых цементных шихт / Сычев М.М. // М.: Госстройиздат, 1962. 136 с.
2. Рогачев С.П. Некоторые причины изменения активности клинкера на «Себряковцемент» / Рогачев С.П., Михин А.С., Коробков М.И., Классен В.К., Классен А.Н. // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2005. № 10. С. 263–266.
3. Сычев М.М. К вопросу о кинетике твердофазовых процессов / Сычев М.М., Кичкина Е.С., Астахова М.А. // Труды Гипроцемента. 1964. Вып. 28.
4. Букки Р. Влияние природы и подготовки исходных веществ на реакционную способность сырьевых смесей / Букки Р. // 7-ой Международный конгресс по химии цемента. Париж. 1980. С. 3–48.
5. Бутт Ю.М. Портландцементный клинкер / Бутт Ю.М., Тимашев В.В. // М.: Стройиздат, 1967. 304 с.
6. Макашев С.Д. Влияние физико-химических свойств сырья на реакционную способность сырьевой смеси и процессы минералообразования клинкера / Макашев С.Д. // 6-ой Международный конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1976. Т.1.
7. Кравченко Н.В. Высокопрочные и особо быстротвердеющие портландцементы / Кравченко Н.В., Власова М.В., Юдович Б.Э. // М.: Стройиздат, 1971.
8. Альбац Б.С. Технические требования к цементному сырью / Альбац Б.С., Коугия М.В., Судакас Л.Г. и др. // М.: Концерн Цемент, 1996. 94 с.
9. Канцпольский И.С., Терехович С.В., Дрожжин А.Х. Оптимизация тонкости помола сырьевой смеси / Канцпольский И.С., Терехович С.В., Дрожжин А.Х. // Цемент. 1971. № 9.
10. Акрамов А.А. Влияние железосодержащего компонента на качество клинкера / Акрамов А.А., Абдуганиев А.М. Ашуров И.Ш. // Материалы республиканской научно-практической конференции: «Перспектива развития производства строительных материалов в Республике Таджикистан» (31 марта 2023 г.) Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими. Душанбе, 2023. – С.194-198.
11. Акрамов А.А. Исследование измельчения клинкера различного гранулометрического состава / Акрамов А.А., Юсупов Х.В. // VIII Республиканская научно-практическая конференция «Наука – основа инновационного

развития» (27-28 апреля 2023 года). Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими. Душанбе, 2023. – С.155-158

12. Косимов О.Б. Структура конструкционного арболита и влияние её на прочностные характеристики материала / Акрамов А.А., Косимов К.О.угли // Научно-технический журнал «Проблемы архитектуры и строительства» Самаркандский архитектурно-строительный университет им. М. Улугбека, 2024. №1 – С. 163-165.

13. Акрамов А.А. Влияние природных и техногенных материалов для получения сульфоферритного клинкера / Акрамов А.А., Ашуоров И.Ш., Муминов И.С., Саидов Р.Р. // Политехнический вестник, Серия: Инженерные исследования 1(65), Душанбе, 2024. – С. 190-194.

14. Акрамов А.А. Влияние условий термического воздействия на процессы минералообразования на смеси ООО «Хуаксин Гаюр цемент» / Акрамов А.А. // Материалы международной научно-практической конференции «Новые направления развития науки в технических отраслях» ТТУ им. акад. М.С. Осими. (10-11 октября 2024 г.) С.11-16.

15. Акрамов А.А. Влияние термохимической активации сырьевых компонентов на процессы минералообразования и свойства цемента / Акрамов А.А. // Политехнический вестник, Серия: Инженерные исследования 4(68), Душанбе, 2024. – С. 190-195.

16. Акрамов А.А. Улучшение качественных характеристик клинкера от ввода кокса на технологический процесс его обжига / Акрамов А.А., Сиддиқов М.З. // Материалы X-ой международной научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и соискателей «Наука – основа инновационного развития», ТТУ им. акад. М.С. Осими.(17-18 апреля 2025 г.), С. 120-123.

17. Акрамов А.А. Сульфатирование высокоосновного ферритного клинкера на основе ферритного отхода / Акрамов А.А., Саидзода Дж.Х., Джуракулов М.Р. // Политехнический вестник, Серия: Инженерные исследования 1(69), Душанбе, 2025. – С. 128-132.

МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ МУАЛЛИФОН - СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ - INFORMATION ABOUT AUTHORS

TJ	RU	EN
Акрамов Авазҷон Абдуллоевич	Акрамов Авазҷон Абдуллоевич	Akramov Avazjon Abdulloevich
Номзади илмҳои техники, дотсент	Кандидат технических наук, доцент	Candidate of technical sciences, assistant professor
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ	Таджикский технический университет им. акад. М.С.Осими	Tajik Technical University named after Acadtmician M.S. Osimi
E-mail: akramov.avaz@mail.ru		
0000-0002-7084-9128		