

*Відзначено зв'язок мінералогічного складу та оптичних властивостей породоутворюючих мінералів сировинної суміші з характеристиками та фазовим складом портландцементного клінкеру. Розглянуто залежність білизни клінкеру від його фазового складу та оптичних властивостей окремих кристалічних фаз. Показано інтенсифікацію утворення при випалі кристалів майєніту як фактору підвищення білизни клінкеру та цементу на його основі*

*Ключові слова: портландцемент, суміш сировинна, мінералогія, властивості оптичні, клінкер, склад фазовий, майєніт*

*Отмечена связь минералогического состава и оптических свойств породообразующих минералов сырьевой смеси с характеристиками и фазовым составом портландцементного клинкера. Рассмотрена зависимость белизны клинкера от его фазового состава и оптических свойств отдельных кристаллических фаз. Показана интенсификация образования при обжиге кристаллов майенита как фактора повышения белизны клинкера и цемента на его основе*

*Ключевые слова: портландцемент, смесь сырьевая, минералогия, свойства оптические, клинкер, состав фазовый, майенит*

# АНАЛИЗ СВЯЗИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ И БЕЛИЗНЫ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

**Н. А. Дорогань**

Ассистент \*

E-mail: nataliyadorogan@ukr.net

**Л. П. Черняк**

Доктор технических наук, профессор\*

E-mail: lpchernyak@ukr.net

\*Кафедра химической технологии композиционных материалов

Национальный технический университет Украины  
"Киевский политехнический институт"  
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

## 1. Введение

Высокие декоративные и эксплуатационные свойства обуславливают широкую область практического применения белого цемента. Качество этого вяжущего материала в первую очередь определяются степенью белизны, для обеспечения которой в технологии производства введены ограничения по химическому составу исходного сырья, используются специальные приемы по отбеливанию клинкера в процессе обжига и охлаждения [1].

Возможность совершенствования химической технологии производства белого цемента на основе развития научных представлений о значении оптико-физических свойств минералов исходного сырья и кристаллических фаз клинкера определяют актуальность исследований, представленных в данной работе.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Свойства материалов, в том числе оптические, определяются их структурой [2–4], а в случае портуландцемента, главным образом – составом и структурой клинкера, формирующимся при обжиге сырьевой смеси [5–10]. В этой связи развитие научных представлений о технологии цемента связано с анализом фазового состава клинкера, формирующегося при обжиге вследствие физико-химических процессов взаимодей-

ствия оксидов – продуктов разрушения решеток породообразующих минералов исходного сырья [11–14]. При этом значительное внимание уделяется исследованию условий кристаллообразования кальциевых силикатов типа алита  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и белита  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , трехкальциевого алюмината типа  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и четырехкальциевого алюмоферрита  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , со степенью развития которых связывают показатели свойств вяжущего материала. Аспекты влияния оптико-физических свойств клинкерных минералов на цвет цемента не рассмотрены.

Вместе с тем, в технологии белого портландцемента представляется важным не только выявить особенности формирования фазового состава клинкера как основной характеристики структуры, но и установить связь степени белизны клинкера с оптическими свойствами отдельных фаз, в направлении чего на кафедре химической технологии композиционных материалов НТУУ «КПИ» выполнена данная работа.

Цвет материала связывают с его физическими свойствами, являющимися следствием взаимодействия видимого диапазона электромагнитного спектра излучения с веществом. При этом к базисным физическим относят оптические свойства и цвет минералов [15, 16]. Оптические свойства проявляются в светопреломлении, светоотражении, светорассеивании и светопоглощении, с характеристиками которых связан цвет.

Преломление света на границе сред с разной оптической плотностью характеризуется коэффициентом

том преломления, который определяется отношением скорости света в вакууме к скорости света в веществе материала. Материалы с высоким коэффициентом преломления дают «игру» света, связанную с разложением белого на другие цвета спектра. При полном отражении света достигается белый цвет, при полном поглощении – черный, при неполном – серый.

Предпринятая нами систематизация имеющихся данных о показателях оптико-физических свойств клинкерных минералов (табл. 1) позволила проанализировать связь их цвета с составом и строением, особенностями симметрии и анизотропии.

Таблица 1

## Характеристики кристаллических фаз клинкера

| Фазы                           | Характеристики кристаллов      |                                   |             |                              |                            |                        |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------|------------------------------|----------------------------|------------------------|
|                                | сингония                       | форма                             | размер, мкм | плотность, г/см <sup>3</sup> | коэффициент преломления Ng | цвет                   |
| C <sub>3</sub> S               | тригональная                   | гексагональные или призматические | 3–20        | 3,15–3,20                    | 1,718–1,772                | бесцветные             |
| C <sub>2</sub> S               | гексагональная или ромбическая | округлые или призматические       | 20–50       | 2,97–3,28                    | 1,717–1,735                | желтоватые             |
| C <sub>3</sub> A               | кубическая                     | призматические или гексагональные | 10–15       | 3,04                         | 1,710                      | бесцветные             |
| C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> | кубическая                     | округлые                          | 10–15       | 2,85–2,90                    | 1,643                      | бесцветные, прозрачные |
| C <sub>2</sub> AS              | тетрагональная                 | призматические                    | 10–15       | 2,9–3,07                     | 1,669                      | бесцветные             |
| C <sub>4</sub> AF              | ромбическая                    | призматические или округлые       | 10–15       | 3,77                         | 2,080                      | желто-бурые до черных  |

Так, однородно-аморфные минералы и минералы кубической сингонии – алюминаты кальция относят к оптически изотропным, для которых характерен только один показатель преломления. В минералах других сингоний показатели преломления изменяются при смене направления светового луча, поэтому такие минералы (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF, C<sub>2</sub>AS) относятся к оптически анизотропным.

С белизной материалов связывают малую степень поглощения света. По показателю поглощения света все минералы делят на прозрачные, полупрозрачные и непрозрачные. При этом показатель поглощения для прозрачных минералов минимален.

Среди основных клинкерных минералов наибольшим коэффициентом преломления света Ng характеризуется 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом определяется ряд: C<sub>12</sub>A<sub>7</sub><C<sub>2</sub>AS<C<sub>3</sub>A<C<sub>2</sub>S<C<sub>3</sub>S<C<sub>4</sub>AF.

Аналогичный ряд для клинкерных минералов имеет место также по показателям плотности. При этом сравнение приведенных характеристик кристаллических фаз клинкера показывает, что величины коэффициентов преломления света и соответственно белизна зависят не только от плотности, но и от формы и размеров кристаллов. Анализ связи степени белизны клинкера с его фазовым составом и оптическими

свойствами отдельных фаз указывает на существенное значение развития кристаллов алюминатов кальция, в том числе майенита C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, которые отличаются кубической сингонией, оптической изотропностью, прозрачностью, наименьшим коэффициентом преломления света Ng среди основных клинкерных минералов.

### 3. Цель и задачи исследования

Целью работы является развитие представлений о связи степени белизны портландцементного клинкера с оптическими свойствами порообразующих минералов сырьевой смеси и кристаллических фаз, формирующихся при обжиге.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- провести анализ минералогического состава сырья для изготовления клинкера с учетом оптико-физических свойств основных порообразующих минералов;
- изучить отличия кристаллических фаз клинкера серого и белого цемента в связи с их оптико-физическими свойствами;
- показать практический пример интенсификации формирования отдельных кристаллических фаз как фактора повышения белизны клинкера.

### 4. Состав сырьевой смеси для изготовления клинкера

Состав исходной сырьевой смеси является одним из основных факторов, определяющих особенности структурообразования на стадиях технологического процесса производства цемента [17]. Проведенный анализ указывает на определенную связь оптических свойств исходных порообразующих минералов сырьевой смеси и кристаллических фаз клинкера.

Так, среди основных минералов исходного сырья наибольшим коэффициентом преломления света Ng характеризуется гематит, при этом определяется ряд: кальцит (1,486–1,650)≤кварц (1,544–1,553)≤каолинит (1,56)<гидроксид алюминия (1,583)<оксид алюминия (1,765)<гематит (2,94–3,22).

В соответствии с этим повышенной величиной коэффициента преломления света отличаются железосодержащие кристаллические фазы, которые синтезируются в процессе обжига клинкера: Ng=2,29 для 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ng=2,46 для CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющие красно-коричневый и черный цвет. С вышеизложенным коррелируются известные рекомендации об ограничении содержания красящих оксидов, в первую очередь Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в сырье для производства белого цемента.

Оптимизация составов исходных смесей для получения белого портландцементного клинкера требует использование материалов, химико-минералогический состав которых способен обеспечить формирование при обжиге заданных кристаллических фаз силикатов и алюминатов кальция. При этом значительное расширение разновидностей потенциального сырья определяет актуальность усовершенствования методики определения составов исходных смесей с использованием компьютерных расчетов.

Решение поставленной задачи произведено с использованием созданной программы «КЛИНКЕР» [18], написанной на языке С#. Программа может исполняться на ПК под управлением операционной системы Windows, версии NT и позволяет оперативно определять рациональные соотношения компонентов в сырьевой смеси.

Операционная скорость решения задачи созданной программой позволила оценить эффективность сочетания разновидностей карбонатного, алюмо- и кремнеземсодержащего сырья в исходных смесях для изготовления белого портландцементного клинкера. Так, авторами в ходе данных исследований разработана сырьевая смесь Н22, отличающаяся от известного производственного состава Е1 (табл. 2):

- заменой мела волчяровского Вч на обогащенный новгород-северский ММС-1;
- использованием гидроксида алюминия и обогащенного тонкодисперсного новоселовского пылекварца;
- введением CaCl<sub>2</sub>.

Таблица 2

Состав сырьевых смесей

| Код смеси | Содержание компонентов, мас. % |       |             |       |                   |           | минерализатор, мас. % (сверх 100) |                   |
|-----------|--------------------------------|-------|-------------|-------|-------------------|-----------|-----------------------------------|-------------------|
|           | мел                            |       | каолин KB-3 | ГД-00 | песок авде-евский | пылекварц | Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>  | CaCl <sub>2</sub> |
|           | Вч                             | ММС-1 |             |       |                   |           |                                   |                   |
| Е1        | 80,5                           | –     | 13,5        | –     | 6,0               | –         | 0,5                               | –                 |
| Н22       | –                              | 79,9  | –           | 4,6   | –                 | 15,5      | 0,5                               | 1,0               |

По минералогическому составу смесь Н22 отличается от Е1 наличием гидроксидов алюминия при меньшем количестве каолинита, большим содержанием кварца, карбонатов кальция и магния, меньшим включением гидроксидов железа и рутила (табл. 3).

Расчеты прогнозного фазового состава клинкера на основе указанных композиций показывают, что при аналогичном качественном составе кристаллических образований они существенно отличаются их количественным содержанием и соотношением (табл. 4). При этом для технологии белого цемента важно уменьшение вероятного формирования железосодержащих фаз типа C<sub>4</sub>AF с 1,12% при использовании KB-3 до 0,61% при использовании гидроксида алюминия и пылекварца.

Таблица 3

Минералогический состав смесей

| Код смеси | Содержание порообразующих минералов, мас. % |       |              |            |         |         |                     |                   |       |
|-----------|---|-------|--------------|------------|---------|---------|---------------------|-------------------|-------|
|           | каолинит                                    | кварц | полевой шпат | гидрослюда | кальцит | доломит | гидроксиды алюминия | гидроксиды железа | рутил |
| Е1        | 10,2  | 9,5   | 0,6          | 0,4        | 76,4    | 0,9     | –                   | 0,3               | 0,1   |
| Н22       | 2,7   | 15,5  | –            | –          | 77,7    | 1,3     | 4,6                 | 0,2               | –     |

Очевидно, что особенности химико-минералогического состава могут существенно влиять на процессы структурообразования клинкера, а с учетом рассмо-

тренных выше особенностей оптических свойств отдельных фаз – на белизну материала.

Таблица 4

Характеристики клинкера

| Код пробы | Содержание красящих оксидов, мас. % | Характеристики клинкера |      |       | Содержание кристаллических фаз, % |                  |                  |                   |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------|------|-------|-----------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
|           |                                     | КН                      | n    | p     | C <sub>3</sub> S                  | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF |
| Е1        | 0.47                                | 0.90                    | 3.50 | 17,05 | 62,22                             | 20,12            | 16,09            | 1,12              |
| Н22       | 0.13                                | 0,87                    | 3,51 | 32,95 | 49,76                             | 30,71            | 17,12            | 0,61              |

**6. Фазовый состав и белизна клинкера**

Полученные при проведении этой работы и приведенные ниже экспериментальные данные позволили углубить рассмотренные выше представления о связи фазового состава, оптических свойствах отдельных фаз и белизной материала.

По результатам рентгенофазового анализа после обжига во вращающейся печи на максимальную температуру 1450 °С клинкер серого цемента на основе композиции мел – глина (проба Zd) наряду с развитием фаз силикатов кальция характеризуется существенным количеством железосодержащих фаз типа CF, C<sub>2</sub>F, C<sub>4</sub>AF, оптические свойства которых в значительной степени определяют цвет материала (рис. 1).

Пробы клинкера для получения белого портландцемента отличаются (рис. 2, 3) практическим отсутствием железосодержащих кристаллических фаз, интенсификацией кристаллообразования силикатов кальция типа C<sub>2</sub>S и C<sub>3</sub>S, развитием кристаллических фаз геленита C<sub>2</sub>AS и майенита C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, исследования в области условий формирования, структуры направлений практического применения которого получили существенное развитие [19–23]

При этом белизна, определяемая по коэффициенту отражения света, составляет 20–25% для пробы Zd клинкера рядового цемента, 70–73 для пробы Е1 клинкера белого цемента производственного состава и 80–83% для клинкера белого цемента из разработанного состава типа Н22.

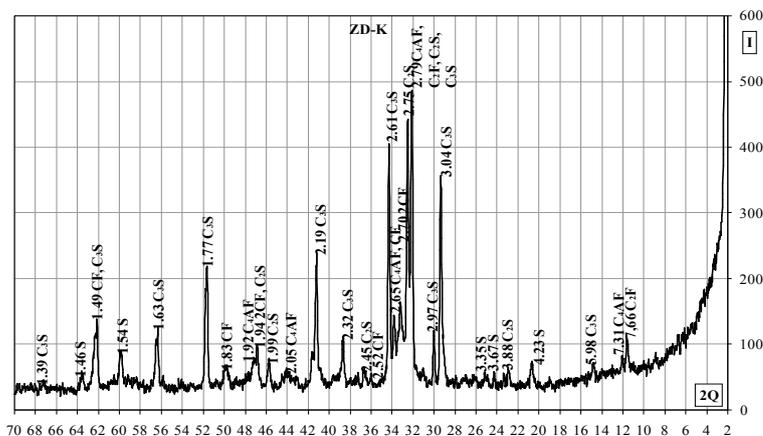


Рис. 1. Дифрактограмма клинкера Zd после обжига на 1450 °С

Очевидно, что в последнем случае к факторам повышения белизны клинкера следует отнести отношение большее развитие кристаллической фазы майенита, отличающегося меньшим коэффициентом преломления света, изотропностью и прозрачностью.

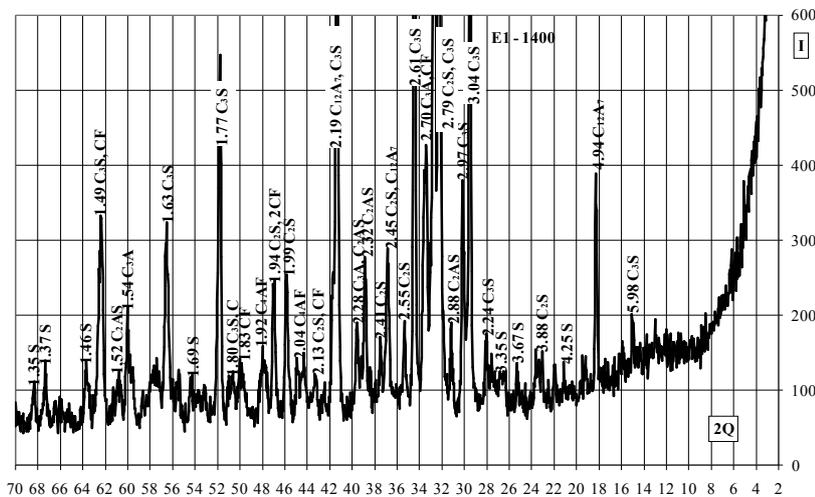


Рис. 2. Дифрактограмма клинкера E1 после обжига на 1400 °С

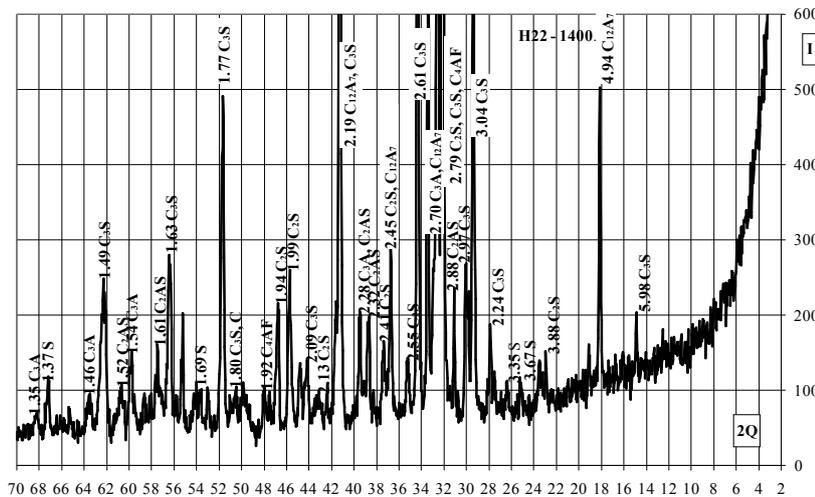


Рис. 3. Дифрактограмма клинкера H22 после обжига на 1400 °С

## 6. Выводы

1. Минералогический состав исходного сырья и оптические свойства отдельных породообразующих минералов определяют формирование при обжиге фазового состава клинкера. Наличие в сырье феррогидроксидов обуславливает образование в клинкере серого цемента железосодержащих кристаллических фаз, характеризующихся оптической анизотропией, повышенными показателями плотности и коэффициента преломления света.

2. Формирование фазового состава и оптические свойства – цвет клинкера связаны с указанными характеристиками исходного сырья. Степень белизны портландцементного клинкера определяется оптическими свойствами отдельных кристаллических фаз. Фактором повышения белизны клинкера является формирование при обжиге сырьевых смесей на основе оксидной системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> кристаллов с относительно меньшим коэффициентом преломления света типа майенита, относящегося к оптически изотропным и прозрачным.

3. Использование новых составов сырьевой смеси на основе обогащенного мела, алюмосодержащего сырья повышенной реакционной способности и комплексного минерализатора позволяет интенсифицировать формирование при обжиге кристаллических фаз, показатели оптических свойств которых способствуют повышению белизны вяжущего материала.

## Литература

1. Зубехин, А. П. Белый портландцемент [Текст] / А. П. Зубехин, С. П. Голованова, П. В. Кирсанов. – Ростов н/Д.: Ростовский гос. ун-т, 2004. – 263 с.
2. Murthy, V. S. R. Structure And Properties Of Engineering Materials [Text] / V. S. R. Murthy. – Tata McGraw-Hill Education, 2003. – 566 p.
3. Ньюхем, Р. Э. Свойства материалов. Анизотропия, симметрия, структура [Текст] / Р. Э. Ньюхем. – М.: Изд-во «ИКИ», 2007. – 656 с.
4. Бирман, Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. Том 1 [Текст] / Дж. Бирман. – Изд-во: Мир, 1978. – 351 с.
5. Бутт, Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов [Текст] / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 460 с.
6. Duda, W. H. Cement Data Book, Volume 3: Raw Material for Cement Production [Text] / W. H. Duda. – French & European Pubns, 1988. – 188 p.
7. Taylor, H. F. W. Cement Chemistry. Second edition [Text] / H. F. W. Taylor. – London: Thomas Telford Publishing, 1997 – 459 p.
8. Ghosh, S. N. Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing [Text] / S. N. Ghosh Taylor & Francis, 2003. – 828 p.
9. Hewlett, P. C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete [Text] / P. C. Hewlett. – London: Butterworth-Heinemann; 4 edition, 2004. – 1092 p.
10. Shi, C. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement [Text] / C. Shi, A. F. Jiménez, A. Palomo // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41, Issue 7. – P. 750–763. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.016
11. Hökfors, B. On the phase chemistry of Portland cement clinker [Text] / B. Hökfors, D. Boström, E. Vigg // Advances in Cement Research. – 2014. – Vol. 27, Issue 1. – P. 50–60. doi: 10.1680/adcr.13.00071

12. Durgun, E. Understanding and controlling the reactivity of the calcium silicate phases from first principles [Text] / E. Durgun, H. Manzano, R. J. M. Pellenq, J. C. Grossman // *Chemistry of Materials*. – 2012. – Vol. 24, Issue 7. – P. 1262–1267. doi: 10.1021/cm203127m
13. Freitas, A. A. From lime to silica and alumina: systematic modeling of cement clinkers using a general force-field [Text] / A. A. Freitas, R. L. Santos, R. Colaço, R. Bayão Horta, J. N. Canongia Lopes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – P. 1847–1849. doi: 10.1039/c5cp02823j
14. Mertens, G. Minéralogie des silicates de calcium présents dans des mortiers anciens à Tournai [Text] / G. Mertens, J. Elsen, D. Laduron, R. Brulet // *ArchéoSciences. Varia*. – 2006. – Vol. 30. – P. 61–65.
15. Минералогическая энциклопедия [Текст] / под ред. К. Фрея; пер. с англ. – Л.: Недра, 1985. – 512 с.
16. Павлишин, В. І. Вступ до мінералогії [Текст]: курс лекцій / В. І. Павлишин. – К.: Видавництво Державного гемологічного центру, 1997. – 40 с.
17. Черняк, Л. П. Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу [Текст] / Л. П. Черняк // *Технологический аудит и резервы производства*. – 2013. – Т. 6, № 5(14) – С. 8–10. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/tarp/article/view/19654/17285>
18. Свідерський, В. А. Програмне забезпечення технології портландцементу [Текст] / В. А. Свідерський, Л. П. Черняк, Н. О. Дорогань, А. С. Сорока // *Строительные материалы и изделия*. – 2014. – № 1 (84). – С. 16–17.
19. Bouhifd, M. A. Premelting and calcium mobility in gehlenite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) and parawollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) [Text] / M. A. Bouhifd, G. Gruener, B. O. Mysen // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2002. – Vol. 29, Issue 10. – P. 655–662. doi: 10.1007/s00269-002-0276-0
20. Boysen, H. Structure and oxygen mobility in mayenite ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ): a high-temperature neutron powder diffraction study [Text] / H. Boysen, M. Lerch, A. Stys, A. Senyshyn // *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*. – 2007. – Vol. 63. – P. 675–682. doi: 10.1107/s0108768107030005
21. Galuskin, E. V. Classification and potential new minerals in the “mayenite group”. 20th General Meeting of the IMA (IMA2010) [Text] / E. V. Galuskin, V. M. Gazeev, N. N. Pertsev. – Budapest, Hungary, CD of Abstracts, 2010. – 493 p.
22. Толкачева, А. С. Получение монокристаллов майенита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  // IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов [Текст] / А. С. Толкачева. – Москва: Физико-химия и технология неорганических материалов, 2012. – 402 с.
23. Толкачева, А. С. Фазовые переходы в майените  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  [Текст] / А. С. Толкачева, С. Н. Шкерин, И. В. Корзун, С. В. Плаксин, В. Р. Хрустов, Д. П. Ординарцев // *Журнал Неорганической химии*. – 2012. – Т. 57, № 7. – С. 1089–1093.