

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Дорогань Наталія Олександрівна

УДК 666.942.82 : 544.77.022

БІЛИЙ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ НА ОСНОВІ ЗБАГАЧЕНОЇ СИРОВИНИ
ПРИ КОМБІНОВАНОМУ СПОСОБІ ВИРОБНИЦТВА

Спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ - 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" Міністерства освіти і науки України, м.Київ

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Черняк Лев Павлович,
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут",
професор кафедри хімічної технології композиційних
матеріалів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Шабанова Галина Миколаївна
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут», м. Харків,
головний науковий співробітник кафедри технології
кераміки, вогнетривів, скла та емалей

доктор технічних наук, доцент
Якимечко Ярослав Богданович
Національний університет «Львівська політехніка»,
м. Львів,
професор кафедри хімічної технології силікатів

Захист відбудеться "30" червня 2016 р. о 14 годині 30 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24, у Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" за адресою 03056, м.Київ, пр.Перемоги, 37, корп. 21, ауд.209.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут" за адресою 03056, м.Київ, пр.Перемоги, 37

Автореферат розісланий "27" травня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24,
к.т.н., доцент

Глуховський В.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Цементна промисловість є важливою невід'ємною частиною будівельного комплексу України. Останнє двадцятиліття стало часом модернізації цементних заводів в напрямку ресурсозбереження, підвищення якості та конкурентоспроможності продукції. Поряд з тим, мало місце припинення виробництва білого портландцементу, що став предметом некритичного імпорту.

Зважаючи на високі декоративні і експлуатаційні властивості та численні напрямки його практичного застосування, білий портландцемент відносять до матеріалів XXI віку, відновлення національного виробництва якого на інноваційному рівні відповідає вимогам Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» № 2519–VI. Вирішення цього завдання потребує розвитку науково-технічних засад технології з урахуванням нових можливостей промисловості України по видобутку та збагаченню природної сировини, дослідженням якої присвячені роботи українських вчених.

Розвиток неметалорудної промисловості України супроводжується випуском нових різновидів збагаченої мінеральної сировини, яка згідно з уявленнями сучасного матеріалознавства про зв'язок складу, структури і властивостей матеріалів може стати ефективним засобом оптимізації складу вихідних сумішей для виготовлення клінкеру як фактору впливу на процеси структуроутворення та властивості цементу в тому числі на його білизну.

Можливість вирішення задачі підвищення конкурентоспроможності вітчизняних в'язучих матеріалів, розширення їх асортименту і розвитку хімічної технології виробництва на основі поглиблення наукових уявлень про структуроутворення та властивості білого портландцементу при комплексному використанні сировини України визначають *актуальність* теми дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами науково-дослідної діяльності кафедри хімічної технології композиційних матеріалів НТУУ "КПІ" у рамках ініціативної теми «Структуроутворення дисперсних систем в технології білого цементу» (ДР № 0113U006153), госпдоговірної науково-дослідної теми № 26-14 «Дослідження ранньої та стандартної міцності цементу на відповідність чинним в Україні стандартам: визначення за ДСТУ Б В. 2.7-46:2010»), в яких здобувач була відповідальним виконавцем.

Мета і задачі дослідження: розвиток фізико-хімічних засад технології виробництва білого портландцементу на основі збагаченої сировини України шляхом оптимізації складу і структуроутворення в'язучого матеріалу при комбінованому способі виробництва.

Для досягнення поставленої мети вирішувались задачі:

- вдосконалити методику та визначити раціональні склади сировинних сумішей із застосуванням комп'ютерних розрахунків;
- оцінити доцільність застосування сировини підвищеного ступеню підготовки як фізико-хімічного фактору розвитку технології білого цементу;
- встановити особливості коагуляційного структуроутворення водних систем сировинного шламу;

- виявити особливості фазового складу портландцементного клінкеру як фактору білизни;

- визначити основні технологічні параметри отримання портландцементного клінкеру та цементу підвищеної білизни на основі збагаченої сировини;

- провести випробування та розробити технологічний регламент виготовлення білого портландцементу з урахуванням регіональної сировинної бази України.

Об'єкт дослідження – білий портландцемент на основі збагаченої сировини України.

Предмет дослідження – залежність параметрів коагуляційного і кристалізаційного структуроутворення та властивостей білого портландцементу від хіміко-мінералогічного складу сировинних сумішей.

Методи дослідження – теоретичні розробки дисертації базуються на фундаментальних положеннях фізичної хімії і хімічної технології силікатів, матеріалознавства, фізико-хімічної механіки дисперсних систем. Використовували комплекс фізико-хімічних методів аналізу і технологічних тестувань, що доповнюють один одного: аналіз хімічного складу, диференційно-термічний та рентгенофазовий аналізи, визначення мінералогічного складу, аналіз структурно-механічних і реологічних властивостей шламу, термодинамічний аналіз фазоутворення при випалі, електронно-мікроскопічний і рентгенофазовий аналізи клінкеру, тестування в'язучих і декоративних властивостей згідно з вимогами діючих стандартів. Для розрахунків складів застосовували комп'ютерне обчислення, для обробки результатів експериментів - методи математичної статистики з оцінкою значимості за критеріями Ст'юдента та Фішера.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше отримано такі результати:

- в результаті системних досліджень фізико-хімічних процесів структуроутворення та властивостей розвинуто наукові засади отримання конкурентоспроможного білого портландцементу при застосуванні збагаченої карбонатної, алюмо – і кремнеземвмісної сировини України;

- дано аналіз залежностей прогнозних показників білизни портландцементного клінкеру при мінімізації вмісту барвних оксидів від 0.74 – 0.77 до 0.11 – 0.13 мас. %, за рахунок варіювання різновидів і кількісного співвідношення сировинних компонентів різного ступеню збагачення;

- виявлено особливості коагуляційного структуроутворення – забезпечення кінетичної стійкості та плинності водних дисперсних систем шламу із розроблених сировинних сумішей при виготовленні білого цементу комбінованим способом за рахунок зміни кількісного співвідношення частинок дисперсної фази різної морфології та ступеню дефектності;

- дана оцінка комплексного впливу різновидів алюмо- і кремнеземвмісних компонентів і добавок-мінералізаторів на структурно-механічні та реологічні характеристики – в'язкість, умовний модуль деформації, період релаксації сировинного шламу при диференціації складу дисперсної фази та дисперсійного середовища;

- встановлено особливості фазових перетворень сировинних сумішей в процесі випалу клінкеру білого портландцементу в залежності від вихідного хіміко-мінералогічного складу та впливу мінералізаторів, залежність білизни матеріалу від

оптико-фізичних властивостей окремих кристалічних фаз: можливість підвищення білизни при інтенсифікації утворення кристалів з відносно меншим коефіцієнтом заломлення світла типу C_2AS , $C_{12}A_7$.

Практичне значення одержаних результатів:

На основі проведених експериментально-теоретичних досліджень:

- створено комп'ютерну програму «Клінкер» і показано ефективність її використання для оперативного визначення і оптимізації складів сировинних сумішей для отримання цементного клінкеру із заданими характеристиками за умови мінімізації вмісту барвних оксидів до рівня 0.11 – 0.13 мас. % для підвищення білизни;

- розроблено нові склади сировинних сумішей для виготовлення клінкеру білого портландцементу з використанням збагаченої сировини України;

- визначено основні технологічні параметри виготовлення білого цементу із створених складів сировинної суміші з добавками комплексного мінералізатору як фактору зменшення на 50 – 100 °С максимальної температури випалу і енергозбереження;

- показана принципова можливість регіонального виробництва конкурентоспроможного портландцементу з білизою понад 80 % на основі сировини України;

- розроблено і передано для впровадження у інвестиційні проекти технологічний регламент виробництва білого портландцементу в Україні як фактор скорочення некритичного імпорту будівельних матеріалів.

Особистий внесок здобувача. В дисертаційній роботі узагальнені результати досліджень, що виконані здобувачем безпосередньо або за її участі. Здобувач вибирав напрямки і методики досліджень, аналізував та узагальнював отримані результати. Особисто здобувачу належать ідеї регулювання параметрів коагуляційного структуроутворення водних дисперсних систем цементного шламу шляхом варіації різновидів глинозем- і кремнеземвмісного компоненту, підвищення білизни цементу з урахуванням оптико-фізичних властивостей кристалічних фаз клінкеру, розробка основних технологічних параметрів виготовлення білого цементу із використанням збагаченої сировини України.

Апробація результатів дисертації. Основні результати і положення дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на VI міжнародній науково-технічній WEB-конференції «Композиционные материалы» (Київ, 2012 р.), IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ: НТУУ «КПІ», 2012 р.), Міжнародній заочній науково-технічній конференції «Вопросы науки и техники» (Новосибирск, 2012 р.), Всероссийской молодежной научной школе «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» в рамках фестивалю науки (Москва, 2012 г.), VI Міжнародній заочній науково-практичній конференції «Научная дискуссия: вопросы технических наук» (Москва, 2013 р.), Сьомій Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення" (Донецьк, 2013 р.), Міжнародній науково - практичній конференції «Наука та сучасність» (Київ 2013 р.), Міжнародній науково-практичній конференції «Строительные материалы на основе минеральных вяжущих. Гипс и изделия из

гипса. Системы сухого строительства» (Київ 2013 р.), VII міжнародній науково-технічній WEB-конференції «Композиційні матеріали» (Київ, 2013 р.), IX Международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании» (Варна, 2013 р.), X Международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании» материалы. (Варна, 2014 р), Конгрессе “KNOWLEDGE IS POWER, POWER IS KNOWLEDGE” (Вена, 2015 р.).

Публікації. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 25 наукових працях, в тому числі 6 - у фахових виданнях України (з них 1 включена до міжнародних наукометричних баз даних Index Copernicus, Journals Master List, РИНЦ, BASE, EBSCO), 3 патенти України на корисну модель, 5 статей у інших виданнях, 9 доповідей та тез у збірниках матеріалів наукових конференцій та свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір (комп'ютерну програму).

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, додатків. Повний обсяг дисертації складає 253 сторінки; 50 ілюстрацій по тексту, 40 ілюстрації на 26 сторінках; 64 таблиці по тексту, 17 таблиць на 10 сторінках; 9 додатків на 44 сторінках; 223 найменувань використаних інформаційних джерел на 22 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** відзначено сучасний стан наукової і практичної проблеми розвитку хімічної технології виробництва білого портландцементу, викладені підстави та обґрунтування для визначення мети та задачі дослідження, актуальності теми.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної літератури з питань сировинної бази, процесів структуроутворення, спікання, розвитку технології та виробництва білого цементу, поглиблення уявлень про фактори, що впливають на процеси його структуроутворення та властивості.

Відзначено, що властивості матеріалів, в том числі оптико - фізичні, визначаються їх структурою, у випадку портландцементу, головним чином – складом і структурою клінкеру, що формується при випалі сировинної суміші. Розвиток наукових уявлень про технологію цементу, пов'язаний з аналізом фазового складу клінкеру, що є наслідком фізико-хімічних процесів взаємодії оксидів – продуктів руйнування при випалі ґраток породоутворюючих мінералів вихідної сировини. При цьому значна увага приділяється дослідженню умов кристалоутворення кальцієвих силікатів типу $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ і $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, трикальцієвого алюмінату типу $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ і чотирикальцієвого алюмофериту $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, із ступенем розвитку яких пов'язуються показники властивостей в'язучого матеріалу. Аспекти впливу оптико - фізичних властивостей клінкерних мінералів на колір цементу не розглянуті.

Разом з тим, у технології білого портландцементу важливо виявити не тільки особливості формування фазового складу клінкеру як основної характеристики структури, але й визначити зв'язок ступеню білизни клінкеру з оптико - фізичними властивостями окремих фаз.

На основі аналізу даних з інформаційних джерел визначені задачі, які необхідно вирішити в роботі для досягнення поставленої мети.

В другому розділі сформульовано теоретичні посилення до вибору об'єктів дослідження: карбонатної та алюмо- і кремнеземвмісної сировини для виготовлення білого портландцементу відповідно з досягненнями неметалорудної промисловості України щодо випуску збагачених матеріалів, наведено характеристики їх хіміко – мінералогічного складу, обрані методи фізико – хімічних досліджень та технологічних тестувань.

Як сировинні матеріали було обрано крейду Волчярівського, Новгород – Сіверського, Здолбунівського родовищ, каоліни Володимирського, Глуховецького, Присянського родовищ. Крім того, як глиноземвмісний компонент застосовували гідроксид алюмінію, як кремнеземвмісний компонент - кварцовий пісок Авдійовського, Вишнівського і Новоселівського родовищ.

За хімічним складом проба збагаченої новгород-сіверської крейди марки ММС-1 відрізняється від волчярівської та здолбунівської найменшим вмістом SiO_2 , більшою кількістю Al_2O_3 . Кількісний мінералогічний склад проб крейди свідчить, що при однаковому якісному вмісті основних породоутворюючих мінералів новгород- сіверська і здолбунівська відрізняються від волчярівської дещо більшою концентрацією кальциту при суттєво меншому вмісті кварцу.

Серед каолінів за хімічним складом проба КВ-3 характеризується більшим вмістом барвних оксидів $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (2,06 проти 0,64-1,58 мас. %). Збагачені КС – 1 і КВФ-90 відрізняються більшою концентрацією Al_2O_3 (36,2 – 36,8 мас.%) і меншим співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (1,3 проти 1,8 для КВ-3 і 3,6 для КССК).

За мінералогічним складом проби каолінів відрізняються від полімінеральної кривинської глини значно більшим вмістом каолініту, меншою кількістю гідрослюди, кальциту та, що важливо – гідроксидів заліза і рутилу (табл. 1).

Пилокварц відрізняється від піску авдійовського та Старко найменшим вмістом барвних оксидів, значно більшим ступенем дисперсності і розвиненою питомою поверхнею $2720 \text{ см}^2/\text{г}$.

Для досягнення поставленої в роботі мети використовували сучасні фізико-хімічні методи аналізу, що доповнюють один одного, та стандартизовані тестування властивостей сировини, цементу і композицій з його застосуванням: визначення хімічного і гранулометричного складу, дисперсності, питомої поверхні. Термічний аналіз проводили за допомогою дериватографа системи Паулік-Паулік-Ердеі (ОД-1000) при швидкості нагріву 10 град/хв. , рентгенофазовий аналіз - за допомогою дифрактометру ДРОН-3М (випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ 1-2, напруга 40 kV, струм 20 mA, швидкість 2 град/хв.), електронно-мікроскопічний аналіз - за допомогою растрового електронного мікроскопу SELMI РЭМ – 106И. Аналіз структурно-механічних і реологічних властивостей на приладах Вейлера-Ребіндера та Реотест-2.

Відповідно до сучасної технології білого цементу із сировинних сумішей визначеного складу готували проби шламу, які сушили, випалювали і піддавали тонкому помелу.

Всі зразки, показники яких порівнювали, випалювали разом, аби виключити можливість різниці в ступені термічної обробки. Згідно вимог математичної статистики показники властивостей проб сировини, клінкеру та білого цементу визначались за середніми результатами тестувань з оцінкою значимості за

критеріями Ст'юдента та Фішера, при цьому для оцінки відтворювання проби та зразки вибірково дублювались.

Третій розділ містить результати розрахунків раціональних складів сировинних сумішей із застосуванням нового програмного забезпечення та комп'ютерного обчислення.

Рішення вказаної задачі здійснювалось шляхом створення та застосування комп'ютерної програми КЛІНКЕР. Програма написана на мові програмування C#. Вона може виконуватися на будь-якому ПК під управлінням операційної системи Windows, версії NT і пізніших.

Розроблена програма «КЛІНКЕР» призначена для визначення складу бінарних і полікомпонентних сировинних сумішей для виготовлення клінкеру з заданими характеристиками з нелімітованого числа вірогідних сировинних матеріалів. При цьому операційна швидкість розрахунків дозволяє отримати значний обсяг аналітичної інформації щодо залежності характеристик клінкеру, в тому числі концентрації барвних оксидів і прогнозного фазового складу, від якісного та кількісного вмісту вихідних компонентів (рис. 1).

Так, аналіз 3-компонентної суміші на основі новгород-сіверської крейди з застосуванням гідроксиду алюмінію при варіюванні заданих значень КН в інтервалі 0,80 – 0,95 через 0,05 і числа n – в інтервалі 2,00 – 3,50 через 0,50 показав можливість мінімізації вмісту барвних оксидів до рівня 0,20-0,21 мас.% з відповідним підвищенням білизни клінкеру за рахунок прогнозного зменшення утворення при випалі залізовмісних кристалічних фаз (рис.2). Відзначаються суттєві відмінності у розрахунковому фазовому складі: при $n = 2,0$ прогнозується зростання вмісту C_3S з 33,26 до 64,7 мас.% та зменшення C_2S з 37,6 до 8,6 мас.%, а при $n = 3,5$ C_3S - з 37,98 до 73,00 мас.% та C_2S - з 42,98 до 9,72 мас.%. Прогнозний вміст C_3A при $n = 2,0$ знаходиться на рівні 26 – 28 мас.%, при $n = 3,5$ – на рівні 17 – 18 мас.%. Вміст C_4AF складає 0,61–0,64 мас.%.

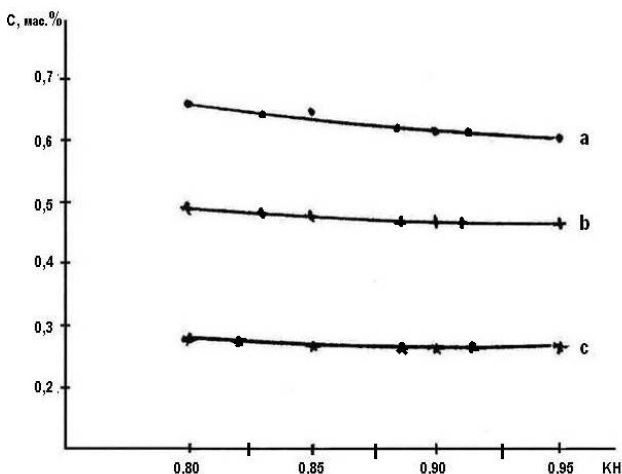


Рис. 1. Залежність вмісту барвних оксидів (С) від КН клінкеру із бінарних сумішей з каолінами КВ-3 (а), КС-1 (b), КССК (с)

Встановлено, що створена комп'ютерна програма «КЛІНКЕР» забезпечує оперативне визначення складу сировинної суміші для отримання портландцементного клінкеру з мінімальним вмістом барвних оксидів та вірогідним утворенням при випалі залізовмісних фаз. Точність результатів залежить виключно від величини похибки вихідних даних, тобто від точності визначення хімічного складу можливих сировинних матеріалів. При цьому час розрахунку практично не залежить від вихідного числа можливих сировинних матеріалів.

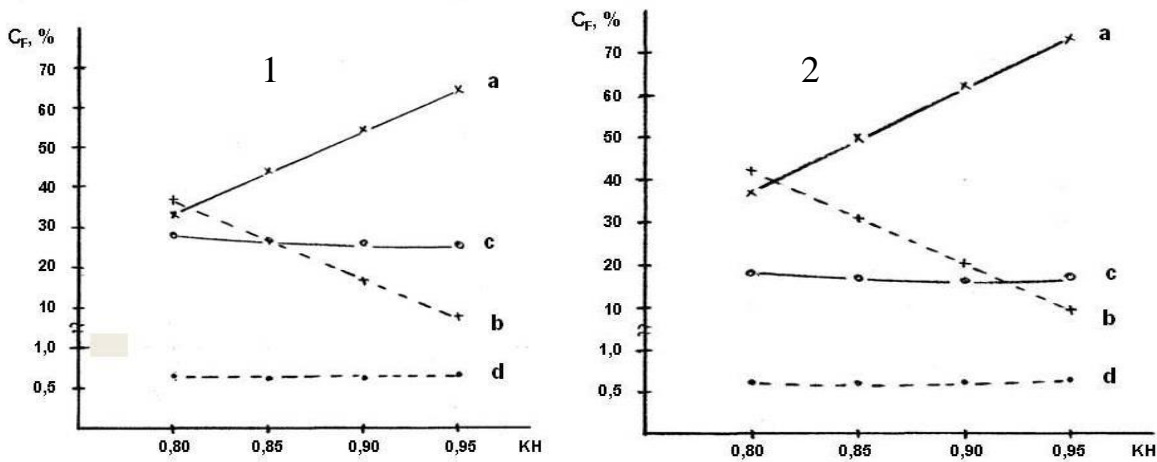


Рис. 2. Залежність кристалічних фазоутворень $C_3S(a)$, $C_2S(b)$, $C_3A(c)$, $C_4AF(d)$ від коефіцієнту насичення клінкеру при $n = 2,0$ (1) та $n = 3,5$ (2).

При реалізації створеної програми за допомогою ПК було визначено бінарні та 3-компонентні варіанти сумішей для подальших досліджень особливостей їх структуроутворення в технології виготовлення білого портландцементу.

В четвертому розділі викладено результати дослідження характеристик коагуляційної структури водних систем сировинних сумішей, що необхідно для оптимізації технологічних параметрів при мокрому або комбінованому способах виробництва білого портландцементу за умови введення малих добавок речовин-мінералізаторів.

Враховуючи значення хіміко-мінералогічного складу сировинних компонентів в процесі коагуляційного структуроутворення водних дисперсій та результати комп'ютерних розрахунків, було проведено аналіз бінарних і 3-компонентних систем: крейда – каолін, крейда – каолін – кварцовий пісок, крейда – каолін – гідроксид алюмінію, крейда - гідроксид алюмінію – кварцовий пісок.

Аналіз деформаційних процесів показав, що досліджувані проби значно відрізняються за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' і пластичної $\epsilon_1'\tau$. Так, у водних дисперсіях бінарних систем на основі новгород-сіверської крейди при приблизно однаковому кількісному співвідношенні карбонатного і глинистого компонентів, рівній концентрації дисперсної фази, однаковому мінералізаторі водні системи утворюють коагуляційну структуру різних структурно-механічних типів: при застосуванні володимирського каоліну КВ-3 – до нульового типу, коли $\epsilon_0' > \epsilon_2' > \epsilon_1'\tau$, при застосуванні каоліну КС-1 – до II-го типу, коли $\epsilon_2' > \epsilon_1'\tau > \epsilon_0'$, при застосуванні каоліну КССК – до IV -го типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$.

Суспензія проби з каоліном КССК відрізняється від проб з КВ-3, КС-1 значно більшим розвитком швидкої еластичної ϵ_0' та пластичної $\epsilon_1'\tau$ деформацій, що досягають відповідно $4,40 \cdot 10^8$ і $7,69 \cdot 10^8$. Згідно з уявленнями фізико-механічної механіки дисперсних структур, зростання ϵ_0' у шламі при застосуванні каоліну КССК вказує на збільшення у суспензії числа контактів частинок за типом кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро, а розвиток пластичних деформацій $\epsilon_1'\tau$ вказує на значне підвищення плинності.

У водних дисперсіях 3-компонентних сумішей на основі волчярівської крейди з каоліном КВ-3 та авдійовсим піском (проба Є1), з каоліном КС-1 та піском Старко (проба Є5), з каоліном КВФ – 90 та пилотварцом (проба Н24) за характером розвитку деформацій проба Є1 належить до II-го структурно – механічного типу, коли $\varepsilon_2' > \varepsilon_1'\tau > \varepsilon_0'$, а Є5 і Н24 – до V-го типу, коли $\varepsilon_1'\tau > \varepsilon_2' > \varepsilon_0'$ (табл. 1, рис. 3). При цьому відзначаються значні відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Таблиця 1.

Структурно-механічні характеристики сировинного шламу

Код проби	$E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	$E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	P_{k1} , Па	$\eta_2 \cdot 10^{-7}$, Па·с	λ	$\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	θ_1 , с	$E_\varepsilon \cdot 10^{-10}$, Дж/см ³
Є1	12,06	1,95	2,1	78,44	0,86	0,01	4163	1,35
Є5	8,73	2,05	1,10	9,34	0,81	0,12	562	0,60
Н24	8,88	5,30	0,39	6,87	0,63	0,06	207	0,60

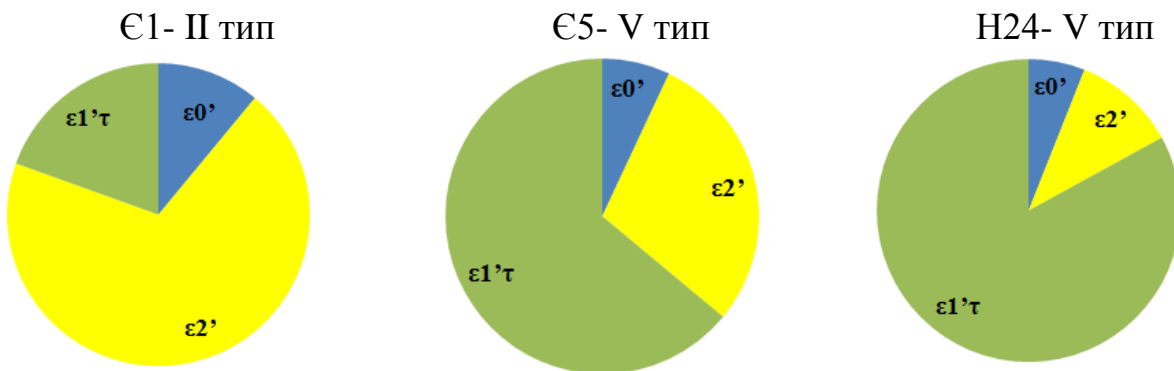


Рис. 3. Співвідношення деформацій і структурно-механічний тип водних систем 3-компонентних сумішей на основі крейди волчярівської.

Згідно з уявленнями фізико-механічної механіки дисперсних структур переважний розвиток пластичних деформацій $\varepsilon_1'\tau$ поряд із меншими значенням шведівської η_1 та бінгамівської в'язкості η_m^X вказує на підвищення плинності шламу сумішей Є5, Н24.

В цілому, отримані результати досліджень структурно-механічні та реологічні характеристики водних дисперсних систем підтвердили їх залежать від хіміко-мінералогічного складу, розміру частинок і концентрації дисперсної фази, хімічного складу та властивостей дисперсійного середовища.

Встановлено, що варіювання різновидів каоліну та кварцового піску різного ступеню збагачення і дисперсності у сировинній суміші позитивним фактором впливу на коагуляційне структуроутворення і технологічні властивості шламу білого цементу, дозволяє регулювати в'язкість, плинність і кінетичну стійкість шламу – важливих параметрів виробництва. При цьому у водній системі бінарних сумішей на основі новгород-сіверської крейди із незбагаченим каоліном КССК в

порівнянні з системою із збагаченим каоліном КС-1 зменшуються шведівська в'язкість η_1 у 5,2 раза, бінгаміська η_m^X – у 5,1 раза, умовний модуль деформації E_e – у 2,4 раза.

Застосування гідроксиду алюмінію як глиноземвмісного матеріалу замість каоліну при однаковій концентрації дисперсної фази у сировинній суміші також сприяє збільшенню плинності шламу завдяки зменшенню в'язкості, числа та міцності контактів структуроутворюючих частинок. У водній системі суміші із гідроксидом алюмінію в порівнянні з системою із каоліном зменшуються шведівська в'язкість η_1 у 2,9 раза, бінгаміська η_m^X – у 3,1 раза, умовний модуль деформації E_e – у 2,9 раза.

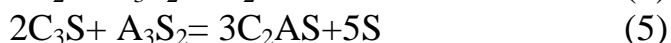
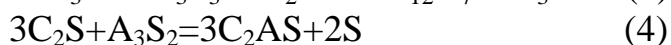
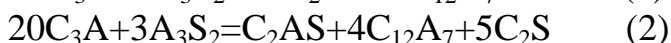
Застосування речовин-мінералізаторів, необхідних для інтенсифікації спікання клінкеру при випалі, суттєво впливає на показники коагуляційної структури водних систем вихідної сировинної суміші - шламу через зміну хімічного складу та властивостей дисперсійного середовища. При цьому ступінь ефекту залежить різновиду і кількості мінералізатору та мінералогічного складу дисперсної фази. Так, при введення $CaCl_2$ ступінь ефекту є більшою у каолінвмісній суміші: у водній системі суміші із каоліном в порівнянні з системою із гідроксидом алюмінію зменшуються шведівська в'язкість η_1 у 2,2 рази проти 1,3, бінгаміська η_m^X – у 4,4 рази проти 1,1, умовний модуль деформації E_e – у 2,4 рази проти 1,3.

Виявлене зменшення в'язкості та поліпшення плинності шламу на основі досліджуваної сировини вказує на можливість зменшення його вологості як фактору ресурсозбереження в технології виробництва білого цементу.

П'ятий розділ містить аналіз особливостей структурних перетворень і формування фазового складу клінкеру білого портландцементу з досліджуваних сировинних сумішей при їх випалі, тестувань та випробувань, розробки інструктивних матеріалів по технології виготовлення і практичного використання білого цементу.

Хіміко - мінералогічний склад вихідної сировини та оптико - фізичні властивості окремих породоутворюючих мінералів визначають формування при випалі певного фазового складу та характеристики клінкеру.

Потенційні напрямки та вірогідність утворення кристалічних фаз при випалі було оцінено із застосування методів термодинамічного аналізу силікатів. Результати розрахунків вказують на термодинамічну можливість утворення майєніту $C_{12}A_7$ і геленіту C_2AS в фазовому складі клінкеру шляхом твердофазних реакцій. Так, муліт може взаємодіяти з трикальцієвим алюмінатом із синтезом майєніту та геленіту (реакції № 1 – 3), а також із дво- та трикальцієвим силікатами до утворення в продуктах реакцій геленіту та кремнезему (реакції № 4 – 5):



Отримані експериментальні дані підтвердили результати термодинамічного аналізу та дозволили виявити певні відмінності кінетики фізико – хімічних процесів, що мають місце при випалі клінкеру при варіюванні складу сировинних сумішей. За

даними комплексного термічного аналізу при заміні каоліну KB-3 і авдіївського піску (Є1) на збагачені КС-1 і пісок Старко (Є5) відзначається зміщенням максимуму ендотермічного ефекту, пов'язаного з руйнуванням ґраток каолініту і кальциту в область менших температур на 10 – 15 °С (рис. 4), що пов'язується із збільшенням ступеню дефектності основних породоутворюючих мінералів та інтенсифікацією спікання. Відповідно, електронномікроскопічний аналіз проб клінкеру із досліджуваних сировинних сумішей показав, що інтенсифікація спікання під впливом добавок мінералізатору супроводжується підвищенням ступеню морфологічної досконалості кристалічних фаз і розвитком склофаз (рис. 5).

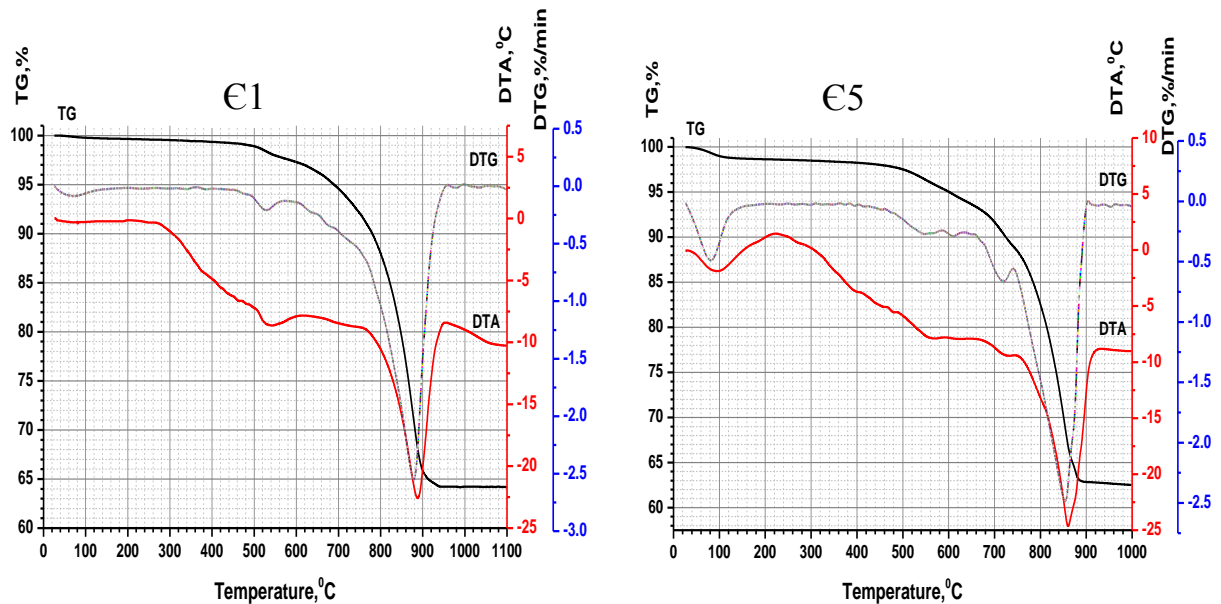


Рис. 4. Результати термічного аналізу сумішей на основі волчярівської крейди з різновидами каолінів.

Проби клінкеру для отримання білого портландцементу на основі композицій крейда - каолін відрізняються практичною відсутністю залізовмісних кристалічних фаз, інтенсифікацією кристалоутворень силікатів кальцію типу C_2S і C_3S , розвитком кристалічних фаз геленіту C_2AS і майеніту $C_{12}A_7$ (рис. 6).

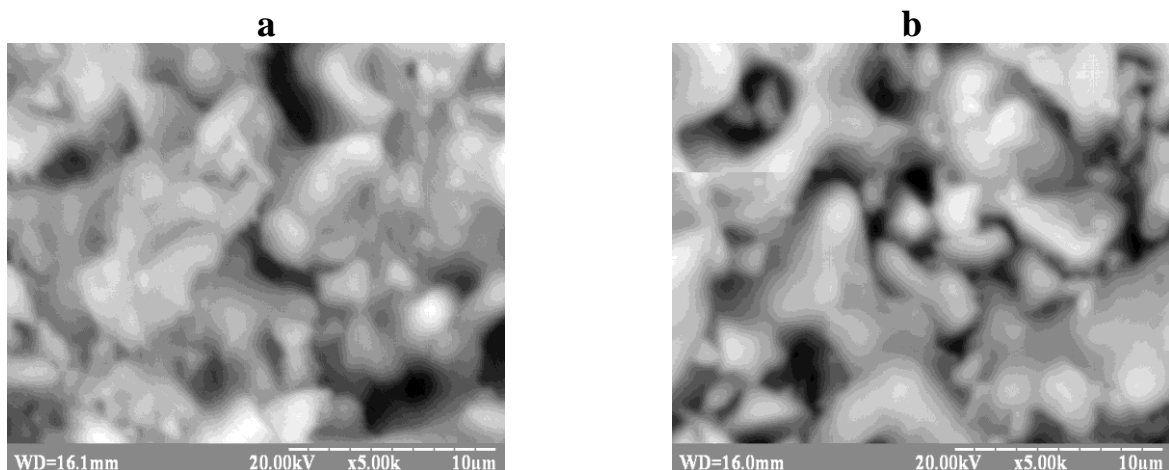


Рис. 5. Результати електронномікроскопічного аналізу клінкеру AM5 (a) та з добавкою мінералізатору (b), x 5000.

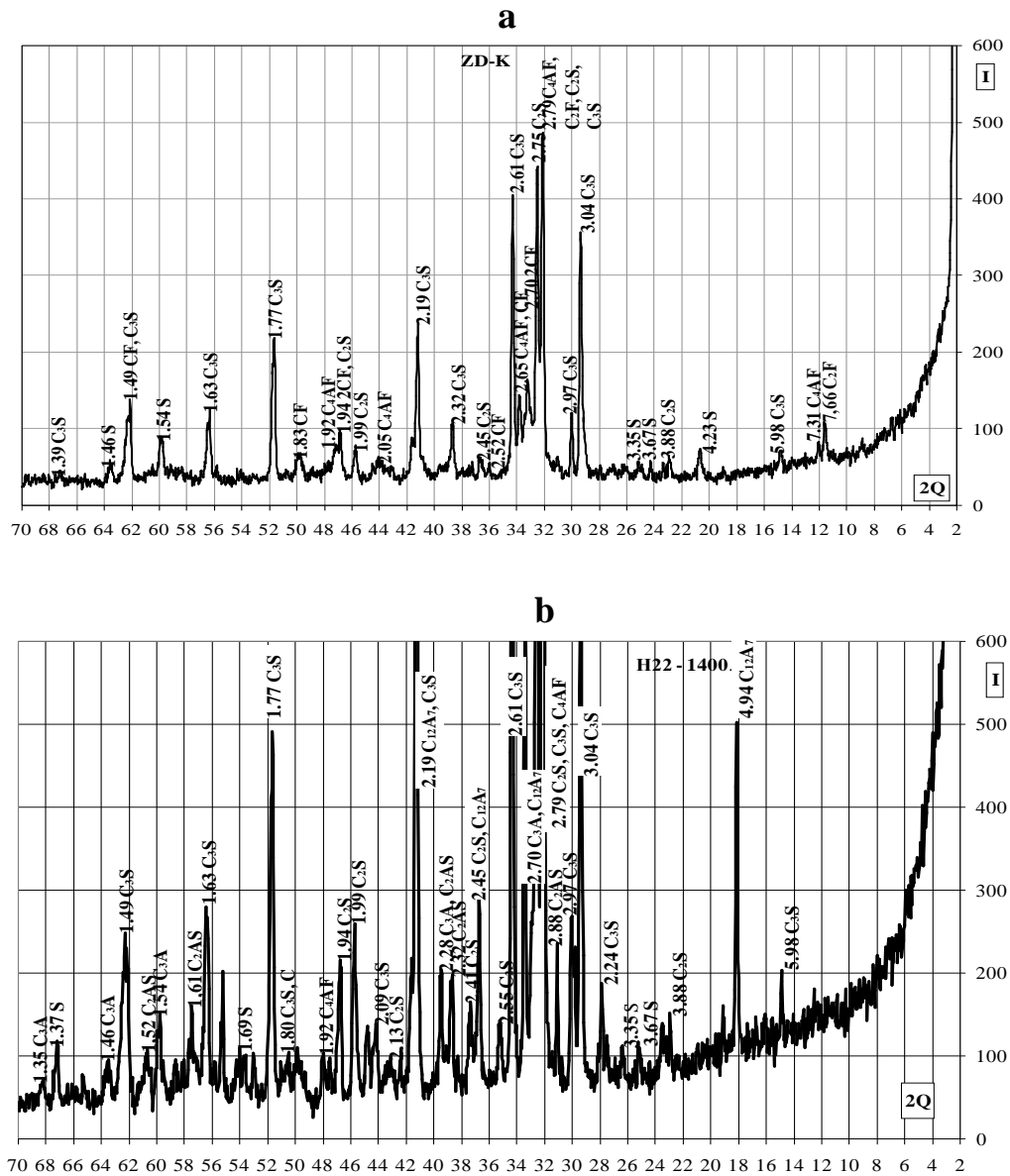


Рис. 6. Дифрактограми клінкеру сірого (а) та білого (b) цементу.

За фазовим складом (табл. 2) створений клінкер білого портландцементу відрізняється від клінкеру ZdK сірого цементу на основі крейди значно меншим (у 9 раз) вмістом залізовмісних фаз C_4AF та CF (0,0 - 1,1 проти 9,8 %), більшим утворенням C_2S (30 – 36 проти 19 %) із зменшенням кількісного співвідношення C_3S : C_2S утворенням геленіту та майеніту при загальному зростанні кристалічних фаз C_3A , C_2AS і $C_{12}A_7$ (15,3 – 23,2 проти 7,2 %).

Простежується зв'язок ступеню білизни клінкеру з оптико-фізичними властивостями окремих фаз. Наявність у сировині феррогідроксидів обумовлює утворення в клінкері сірого цементу залізовмісних кристалічних фаз, що характеризуються оптичною анізотропністю, підвищеними показниками густини та коефіцієнту заломлення світла: $N_g = 2,29$ для $2CaO \cdot Fe_2O_3$ та $N_g = 2,46$ для $CaO \cdot Fe_2O_3$, мають червоно – коричневий та чорний колір. Саме з цим корелюються рекомендації щодо обмеження вмісту барвних оксидів, перш за все Fe_2O_3 , у сировині для виробництва білого цементу.

Кристалічні фази клінкеру

Код проби	Вміст мінералів, мас.%							
	C_3S	C_2S	C_2AS	C_4AF	C_3A	$C_{12}A_7$	CF	Кварц
ZdK	62,3	19,2	-	9,1	7,2	-	0,7	-
Є1	51,4	31,1	1,0	1,1	9,0	5,8	-	0,5
H30	40,0	36,0	2,1	0,2	15,0	6,1	-	0,5
H36	46,0	36,0	0,6	-	9,0	6,6	-	-
AM1c	47,0	36,0	2,8	0,2	7,3	5,3	-	1,0
H22	43,0	37,0	2,5	0,3	9,0	5,7	-	0,5
H24	49,5	34,5	1,1	-	9,5	4,7	-	0,2
M3	51,1	30,2	0,9	-	13,5	4,0	-	-

Серед основних клінкерних мінералів найбільшим коефіцієнтом заломлення світла Ng характеризується $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, при цьому визначається ряд: $C_{12}A_7 < C_2AS < C_3A < C_2S < C_3S < C_4AF$.

Проби клінкеру білого портландцементу з розроблених складів сировинних сумішей відзначаються практичною відсутністю залізовмісних кристалічних фаз, інтенсифікацією утворення силікатів кальцію типу C_2S і C_3S , розвитком фаз геленіту C_2AS і майєніту $C_{12}A_7$, що відзначаються кубічною сингонією, оптичною ізотропністю, прозорістю, найменшим коефіцієнтом заломлення світла Ng серед основних клінкерних мінералів.

В умовах НТУУ «КПІ» та Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України було проведено дослідну перевірку технології виробництва білого цементу. Для випробувань використовували розроблені склади сумішей на основі бінарних і трикомпонентних систем крейда – каолін, крейда – каолін – кварцовий пісок, крейда – каолін – гідроксид алюмінію, крейда – гідроксид алюмінію – кварцовий пісок з добавкою мінералізаторів. При цьому дослідні склади сировинних сумішей Є1, H30, H24 на основі крейди Волчярівського родовища Луганської області відповідають можливостям виробництва білого портландцементу на Донбасі, серед них Є1 є аналогом виробничого, що використовувався на Єнакієвському цементному заводі, склади сумішей M3, AM1c, H22, H21 на основі крейди Новгород-Сіверського родовища Чернігівської області відповідають можливостям виробництва в східних регіонах України, а склади H35, H36 на основі крейди Здолбунівського родовища Рівенської області - можливостям виробництва в західних регіонах.

Отримані результати тестувань свідчать, що портландцементний клінкер, виготовлений із складів сировинних сумішей, розроблених на основі проведених досліджень, суттєво перевищує клінкер із суміші відомого складу Є1 за білизною: 80-83 проти 73 %.

Виготовлення цементу включало дозування клінкеру з добавками, тонкий помел компонентів в кульовому млині до тонини, що відповідає залишку 10 - 11 мас.% на ситі 008. При цьому як добавки, що впливають на показники властивостей

кінцевого продукту (терміни тужавлення, міцність і білизна) застосовували гіпсовий камінь (5 мас. %) і термічно активований каолін (5 - 15 мас. %).

Визначено (табл. 3), що застосування розроблених нових складів сумішей з сировини різних регіонів України і основних технологічних параметрів забезпечує отримання білого портландцементу, що за основними показниками властивостей відповідає ДСТУ Б В.2.7-257:2011, а за білизною не менше 82 % – вимогам стандартів провідних виробників (EN 197-1:2011, ASTM C 150).

Таблиця 3.

Властивості білого портландцементу із розроблених складів

Показники	Код проби								
	Є1	М3	АМ1с	Н22	Н21	Н24	Н30	Н36	Н35
Залишок на ситі 008, %	10.0	10.5	11.0	10.5	10.5	11.0	10.0	10.0	10.0
Початок тужавлення, хв.	62	58	56	58	52	48	50	50	49
Кінець тужавлення, год.	10.5	9.5	9.5	9.5	9.0	8.5	8.5	8.5	8.5
Стандартна міцність на стиск, МПа	37.5	38.3	37.9	38.0	39.1	38.2	38.5	38.3	38.4
Білизна, %	75	85	85	85	83	82	82	82	82

Результати виявлених фізико-хімічних особливостей процесів структуроутворення та тестувань послужили науковим підґрунтям для розробки параметрів і технологічного регламенту виробництва білого портландцементу.

Розроблені технологічні схеми виробництва білого портландцементу комбінованим способом відрізняються варіативністю, що визначається складом сировинних сумішей та властивостями компонентів.

Для вирішення задачі підвищення білизни цементного каменю, матеріалів і виробів з нього в даній роботі були апробовані нові склади розчину з варіюванням різновидів кварцового піску та додатковим введенням термічно активованого каоліну при наступному співвідношенні, мас. %: цемент білий 25,0; пісок кварцовий 62,5-69,0; каолін термічно активований 6,0-12,5.

Отримані результати тестувань показують, що запропоновані склади білого цементного розчину дозволять підвищити його рухомість, водоутримувальну здатність і показники білизни цементного каменю до 82 %, матеріалів і виробів з його застосуванням та відповідно - архітектурну виразність споруд при будівельних і реставраційних роботах, підтвердженням чого стало виготовлення білих будівельних розчинів 1 стінової панелі із лицьової керамічної цегли вітчизняного виробництва у виробничих умовах ТОВ «Фасад» (м. Київ).

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено важливу науково-технічну задачу розвитку хімічної технології білого портландцементу на основі збагаченої сировини України

шляхом оптимізації складів вихідної суміші та послідовного регулювання процесів структуроутворення на стадіях виробничого циклу. Досліджено та науково обґрунтовано значення фактору хіміко-мінералогічного складу використаної сировини різного генезису та ступеню збагачення в процесах структуроутворення для підвищення білизни цементу.

1. Встановлено ефективність створеної комп'ютерної програми «КЛІНКЕР» для оперативного визначення складу сировинної суміші для виготовлення білого портландцементного клінкеру, встановлення і аналізу залежностей прогнозної білизни від заданих характеристик матеріалу при варіюванні різновидів і концентрації сировинних компонентів.

Шляхом реалізації створеної програми за допомогою ПК визначено бінарні та 3-компонентні варіанти сировинних сумішей з мінімізацією вмісту барвних оксидів у клінкері від 0.74 – 0.77 до 0.11 – 0.13 мас. %.

2. Показано, що варіювання різновидів крейди, алюмо- і кремнеземвмісних матеріалів різного ступеню збагачення у сировинній суміші та введення мінералізаторів впливає на коагуляційне структуроутворення і технологічні властивості шламу білого цементу, дозволяє регулювати в'язкість, плинність і кінетичну стійкість як важливих параметрів при мокрому і комбінованому способі виробництва:

- у водній системі бінарних сумішей на основі новгород-сіверської крейди із каоліном КССК в порівнянні з системою із каоліном КС-1 зменшуються шведівська в'язкість η_1 у 5,2 раза, бінгамівська η_m^X – у 5,1 раза, умовний модуль деформації E_ϵ – у 2,4 раза;

- у водній системі суміші із гідроксидом алюмінію в порівнянні з системою із каоліном зменшуються шведівська в'язкість η_1 у 2,9 раза, бінгамівська η_m^X – у 3,1 раза, умовний модуль деформації E_ϵ – у 2,9 раза.

- ступінь впливу мінералізатора залежить від його різновиду та мінералогічного складу дисперсної фази і є більшою у каолінвмісній суміші;

- при застосуванні $CaCl_2$ у водній системі суміші із каоліном в порівнянні з системою із гідроксидом алюмінію зменшуються шведівська в'язкість η_1 у 2,2 рази проти 1,3, бінгамівська η_m^X – у 4,4 рази проти 1,1, умовний модуль деформації E_ϵ – у 2,4 рази проти 1,3;

- за рівною концентрацією дисперсної фази (63 %) шлам із розроблених складів 3-компонентних сумішей на основі збагаченої новгород-сіверської крейди та збагаченої алюмо- і кремнеземвмісної сировини характеризується показниками: шведівська в'язкість $\eta_1 = (34,2-40,8) \cdot 10^{-2}$ Па·с, бінгамівська в'язкість $\eta_m^X = (1,4-4,0) \cdot 10^{-2}$ Па·с, статична межа плинності $P_{k1} = 3,3-5,5$ Па, динамічна межа плинності $P_{k2} = 13,4-36,1$ Па, період релаксації $\theta_1 = 700-1600$ с, умовний модуль деформації $E_\epsilon = (1,32-2,40) \cdot 10^{-10}$ Дж/см³, коефіцієнт кінетичної стійкості $Kc = 0,30-0,71$.

3. Встановлені відмінності хіміко - мінералогічного складу вихідної сировини та розроблених сумішей визначають особливості фізико-хімічних процесів та фазоутворення при випалі клінкеру. Потенційні напрямки та вірогідність утворення кристалічних фаз при випалі було оцінено із застосування методів термодинамічного аналізу силікатів щодо оксидної системи $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ за умови мінімізації домішок оксидів заліза та обмеження максимальної температури

1400 °С. При цьому поряд з утворенням клінкерних фаз типу C_2S , C_3S , C_3A визначено термодинамічну можливість формування майєніту $C_{12}A_7$ і геленіту C_2AS шляхом твердофазних реакцій між продуктами руйнування і модифікаційних перетворень породоутворюючих мінералів сировинних сумішей.

4. Виявлено особливості фазоутворення при випалі клінкеру із розроблених сировинних сумішей і проведено аналіз зв'язку різновидів кристалічних фаз, їх фізичних властивостей і білизни продукту, при цьому відзначено вагомість фактору впливу оптичних характеристик окремих кристалічних фаз:

- при застосуванні мінералізаторів має місце інтенсифікація процесу руйнування ґраток основних породоутворюючих мінералів сумішей зі зміщенням у область менших температур на 10-15 °С максимумів відповідних ендоефектів, підвищення ступеню дефектності дисперсних частинок, що обумовлює пришвидшення фізико-хімічних процесів при випалі клінкеру;

- після випалу синтезований клінкер білого портландцементу відрізняється від клінкеру сірого цементу мінімізацією вмісту барвних оксидів і залізовмісних фаз, розвитком алюмовмісних кристалічних фаз з меншим коефіцієнтом поглинання світла, в тому числі майєніту $C_{12}A_7$, що впливає на оптичні властивості та підвищення білизни матеріалу до рівня понад 80 %.

5. Створено нові склади сумішей на основі збагаченої сировини, які забезпечують отримання білого портландцементу, що за основними показниками властивостей відповідає ДСТУ Б В.2.7-257:2011, а за білизою – вимогам стандартів провідних виробників (EN 197-1:2011, ASTM C 150).

6. Розроблено і передано для впровадження у інвестиційні проекти технологічний регламент виробництва конкурентоспроможного білого цементу комбінованим способом на базі відповідних родовищ сировини в трьох регіонах України.

7. Ефективність застосування отриманого білого портландцементу підтверджено виготовленням у виробничих умовах ТОВ «Фасад» (м. Київ) будівельного розчину з білизою 82 % та стінової панелі з підвищеною архітектурно-декоративною виразністю. Економічний ефект від впровадження результатів роботи складається із скорочення обсягів некритичного імпорту білого цементу в Україну та зменшення його вартості і становить 855 грн. на одній тонні, що споживається на ринку країни.

8. Результати досліджень впроваджено в навчальному процесі при викладанні дисциплін «Спеціальні методи дослідження силікатних систем», «Ресурсозбереження і сировинні матеріали» кафедри хімічної технології композиційних матеріалів НТУУ «КПІ».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Дорогань Н.О. Коагуляційна структура шламу для виготовлення білого цементу / Н.О. Дорогань, Л.П. Черняк, А.В. Миронюк // Строительные материалы и изделия. – К. – 2012. - № 3(74). – С. 14 – 16.

Здобувачем показано відмінності структурно-механічних характеристик шламу для виготовлення білого цементу.

2. Дорогань Н.О. Регулювання коагуляційної структури шламу білого цементу / Н.О. Дорогань, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: «Хімія, хімічна технологія та екологія».- Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - № 32. – С. 77 – 81.

Здобувачем розглянуто основні фактори впливу на характеристики шламу сировинної суміші білого цементу.

3. Дорогань Н.О. Вплив глиноземвмісного компонента на структуроутворення клінкеру білого цементу / Н.О. Дорогань, Л.П. Черняк // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна кераміка. – К. – 2013- №48.- С. 45 – 50.

Здобувачем проведено аналіз особливостей фазового складу клінкеру.

4. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О., Сорока А.С. Програмне забезпечення технології портландцементу // Строительные материалы и изделия. – К. – 2014. - № 1 (84). – С. 16-17.

Здобувачем виконано експериментальну перевірку результатів комп'ютерних розрахунків складу сировинної суміші і характеристик клінкеру.

5. Дорогань Н.О. Портландцементний клінкер з різновидами каоліну / Н.О. Дорогань, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: «Хімія, хімічна технологія та екологія».- Харків: НТУ «ХПІ». – 2014. - № 51 (1093) . – С.46 – 53.

Здобувачем показано вплив різновидів каоліну у сировинній суміші на характеристики клінкеру.

6. Дорогань Н.А. Анализ связи оптических свойств минералов и белизны портландцемента / Н.А. Дорогань, Л.П. Черняк // Харків: Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. - № 4/5 (76). – С. 17 - 21. (Входить до міжнародних наукометричних баз Index Copernicus, Journals Master List, РИНЦ, BASE, EBSCO).

Здобувачем розглянуто оптико-фізичні характеристики кристалічних фаз клінкеру як визначальні фактори білизни.

7. Пат. 78247 України на корисну модель, МПК (2013.01) С04В 32/00. Білий цементний розчин / Дорогань Н.О., Свідерський В.А., Черняк Л.П.; заявник та патентовласник НТУ України «КПІ». - № u2012 11069; заявл.24.09.2012, опубл.11.03.2013, Бюл. № 5.

Здобувачем проведено тестування і аналіз показників цементних розчинів з підвищеною білизою.

8. Пат. 88839 України на корисну модель, МПК (2014.01) С04В 32/00. Сировинна суміш для виготовлення клінкеру білого портландцементу / Дорогань Н.О., Свідерський В.А., Черняк Л.П.; заявник та патентовласник НТУ України «КПІ». - № u2013 07515; заявл. 13.06.2013, опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.

Здобувачем проведено тестування характеристик клінкеру при зміні кількісного співвідношення сировинних компонентів.

9. Пат. 100296 України на корисну модель, МПК (2015.01) С04В 28/04 (2006.01), С04В 14/00. Суміш для виготовлення білого будівельного композиту / Дорогань Н.О., Свідерський В.А., Черняк Л.П.; заявник та патентовласник НТУ України «КПІ». - № u2014 12944; заявл.03.12.2014, опубл.27.07.2015, Бюл. № 14.

Здобувачем розраховано склад та проведено тестування властивостей будівельного композиту підвищеної білизни.

10. Дорогань Н.О Структуроутворення дисперсних систем в технології білого цементу / Н.О. Дорогань // Технологический аудит и резервы производства «Наукові підсумки 2012 р.», Том 2 Промислові технології. – Харків. – 2012. № 6/2(8). – С. 25 – 26. (Входить до міжнародних наукометричних баз Ulrich's Periodicals Director, DRIVER, BASE).

11. Дорогань Н.О. Коагуляційна структура цементного шламу з різновидами глинистого компоненту / Н.О. Дорогань // Технологический аудит и резервы производства «Наукові підсумки 2013 р.». – Харків. – 2013. № 6/5(14). – С. 15 – 17. (Входить до міжнародних наукометричних баз Ulrich's Periodicals Director, DRIVER, BASE, Index Copernicus).

12. Dorogan N.A. Fertigungstechnologie des weißen Zements - Aspekte der Strukturierung / N.A. Dorogan., L.P. Chernyak, V.A. Svidersky // Euroean applied sciences, ORT Publishing - Stuttgart, Germany.- 2013.- № 10-2. - p. 8-13.

Здобувачем розглянуто особливості структуроутворення білого цементу на стадіях технологічного процесу.

13. Дорогань Н.О. Структуроутворення водних дисперсних систем крейда – каолін / Н.О. Дорогань, Л. А. Нудченко, Л.П. Черняк // Науковий журнал «Молодий вчений». – Херсон. – 2014. №7(10). – С. 15-18. (Входить до міжнародних наукометричних баз РИНЦ, ScholarGoogle, ОАІ, CiteFactor, Research Bible, Index Copernicus).

Здобувачем показано відмінності реологічних характеристик суспензій на основі крейди при диференціації марок каоліну.

14. Дорогань Н.А. Вплив складу сировинної суміші на характеристики портландцементного клінкеру / Н.А. Дорогань, І.А. Голоюх, Л.П. Черняк // Молодий вчений. – Херсон. – 2014. - № 11(14).- с. 8-11. (Входить до міжнародних наукометричних баз РИНЦ, ScholarGoogle, ОАІ, CiteFactor, Research Bible, Index Copernicus).

Здобувачем здійснено аналіз фазового складу клінкеру на основі комп'ютерних розрахунків сировинної суміші.

15. Дорогань Н.А. Особенности коагуляционной структуры шлама белого цемента / Н.А. Дорогань, Л.П. Черняк, А.В. Миронюк // «Вопросы науки и техники»: материалы международной заочной научно – практической конференции. Часть II, 16 января 2012 р.: тезисы доп. – Новосибирск: Изд. «ЭКОР - книга», 2012. – С. 49 – 54.

Здобувачем експериментально показано відмінності структурно-механічних характеристик шламу для виготовлення сірого та білого цементів.

16. Дорогань Н.О. Вплив мінералізаторів на коагуляційну структуру цементного шламу / Н.О. Дорогань, В.Я. Круглицька, Л.П. Черняк // Тези: IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 4-6 квітня 2012 р.: тезисы доп. – К. – 2012. – С. 189.

Здобувачем виявлено залежність характеристик цементного шламу від різновидів речовин-мінералізаторів.

17. Дорогань Н.О. Склад і коагуляційна структура цементного шламу / Н.О. Дорогань, Л.П. Черняк // Матеріали VI Міжнародної науково – технічної WEB -

конференції «Композиційні матеріали», березень – квітень 2012 р. тези доп.: – К. – 2012. – С. 37 – 40.

Здобувачем проведено експериментальний аналіз структурно – механічних і реологічних характеристик цементного шламу.

18. Дорогань Н.А. Состав и структурообразования цементного клинкера / Н.А. Дорогань, Л.П. Черняк // VI Международная заочная научно-практическая конференция «Научная дискуссия: вопросы технических наук», 07 февраля 2013 г. тези доп.: – М. – 2013. – С. 97

Здобувачем розглянуто зв'язок фазового складу і характеристик клінкеру.

19. Дорогань Н.О. Білий цемент на основі збагаченої сировини України / Н.О. Дорогань, Л.П. Черняк // Хімічні проблеми сьогодення: тези доповідей Сьомої Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю/ Донецький національний університет, 11 -14 березня 2013 р. тези доп.: – Донецьк: «Ноулідж». – 2013. – с. 115

Здобувачем показано ефективність застосування збагаченої сировини України в технології білого цементу.

20. Дорогань Н.О. Структуроутворення клінкеру для білого цементу / Н.О. Дорогань, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк // Международная конференция «Стратегия качества в промышленности о образовании» материалы (в 3-х томах) том 3, 31 мая – 7 июня 2013 р. тези доп.: – Дніпропетровськ, Варна. – 2013. – С. 60 – 64.

Здобувачем проведено аналіз формування кристалічних фаз портландцементного клінкеру для виготовлення білого цементу.

21. Дорогань Н.О. Питання структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу / Н.О. Дорогань, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк // X Международная конференция «Стратегия качества в промышленности о образовании» материалы, 06 – 13 июня 2014 р. тези доп.: – Дніпропетровськ, Варна. – 2014. – С. 185-192.

Здобувачем проаналізовано особливості структуроутворення дисперсних систем в технологічному процесі виробництва цементу.

22. Дорогань Н.А. Кварцевый песок как фактор структурообразования цементного шлама / Н.А. Дорогань, Л.А. Нудченко, Л.П. Черняк // Zbiór raportow naukowych “KNOWLEDGE SOCIETY”, 30 – 31 october 2014, тези доп.: – Warszawa:Sp.z/o.o.«Diamond traidtng tours», 2014,s. 39-43.

Здобувачем обґрунтовано застосування різновидів кварцового піску для регулювання характеристик цементного шламу.

23. Дорогань Н.А. Оптимизация состава сырьевой смеси как фактор белизны портландцемента / Н.А. Дорогань, В.А. Свидерский, Л.П. Черняк // The International Multidisciplinary Congress «KNOWLEDGE IS POWER, POWER IS KNOWLEDGE», 27 July 2015 тези доп.: - Vienna (Austria): – 2015. - С. 283-289.

Здобувачем проведені експерименти та аналіз отриманих результатів.

Здобувачем здійснено аналіз фазового складу клінкеру на основі комп'ютерних розрахунків сировинної суміші.

24. Свідерський В.А. Спеціальні методи дослідження силікатних систем. Визначення складу сировинної суміші для виготовлення портландцементу із

використанням комп'ютерної програми «КЛІНКЕР» / В.А. Свідерський, Л.П. Черняк, Н.О. Дорогань // Методичні вказівки до вивчення дисципліни. – К.: НТУУ «КПІ» – 2015. – 24 с.

Здобувачем сформульовано науково-методичні засади використання нової комп'ютерної програми для оптимізації складу сировинних сумішей у технології портландцементу.

25. Свідоцтво про реєстрацію авторського права №49371 Комп'ютерна програма «КЛІНКЕР» / Н. О. Дорогань, В.А. Свідерський, Л. П. Черняк; дата реєстрації 30.05.2013.

Здобувачем виконано експериментальну перевірку складів сировинних сумішей, визначених за допомогою нового програмного забезпечення.

АНОТАЦІЇ

Дорогань Н.О. Білий портландцемент на основі збагаченої сировини при комбінованому способі виробництва. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ, 2016.

Дисертація присвячена розвитку фізико-хімічних засад технології виробництва білого портландцементу на основі збагаченої сировини України.

Обґрунтовано застосування та досліджено особливості збагаченої карбонатної, алюмо- і кремнеземвмісної сировини України для виготовлення білого портландцементу. Із використанням створеної комп'ютерної програми «КЛІНКЕР» розраховані нові склади сировинних сумішей для виготовлення клінкеру з урахування фактору мінімізації вмісту барвних оксидів. Виявлено особливості коагуляційного структуроутворення водних дисперсних систем – шламу при варіюванні різновидів сировини та введенні мінералізатору. Показано зв'язок фазового складу та оптико-фізичних властивостей окремих фаз з білизною клінкеру, в тому числі підвищення білизни при інтенсифікації синтезу $C_{12}A_7$, C_2AS , C_3A з відносно меншим коефіцієнтом заломлення світла.

Проведені випробування і розроблено технологічний регламент виробництва конкурентоспроможного білого портландцементу з сировини України різних регіонів для реалізації у інвестиційних проектах.

Ключові слова: цемент білий, технологія, клінкер, суміш сировинна, крейда, каолін, склад, система дисперсна, структура, фази кристалічні, білизна.

Дорогань Н.А. Белый портландцемент на основе обогащенного сырья при комбинированном способе производства. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев, 2016.

Диссертация посвящена развитию физико-химических основ технологии производства белого портландцемента на основе обогащенного сырья Украины.

Обосновано применение и исследованы особенности обогащенного карбонатного, алюмо- и кремнеземсодержащего сырья Украины для изготовления белого портландцемента.

С использованием созданной компьютерной программы «КЛИНКЕР» рассчитаны новые составы сырьевых смесей для изготовления клинкера с учетом фактора минимизации содержания красящих оксидов. Установлены особенности коагуляционного структурообразования водных дисперсных систем – шлама при варьировании разновидностей сырья и введении минерализатора. Показана связь фазового состава и оптико-физических свойств отдельных фаз с белизной клинкера, в том числе повышение белизны при интенсификации синтеза $C_{12}A_7$, C_2AS , C_3A с относительно меньшим коэффициентом преломления света.

Проведены испытания и разработан технологический регламент производства конкурентоспособного белого портландцемента из сырья различных регионов Украины для реализации в инвестиционных проектах.

Ключевые слова: цемент белый, технология, клинкер, смесь сырьевая, мел, каолин, состав, система дисперсная, структура, фазы кристаллические, белизна.

Dorogan N.O. White Portland cement on the basis of enriched raw materials at the combined method of production. – Manuscript.

Thesis for the candidate of technical sciences degree in speciality 05.17.11 – technology of hard-melting nonmetallic materials. – National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2016.

This thesis is devoted to the development of physical and chemical basics of white cement production technology on the basis of Ukraine's raw materials by optimizing the feedstock mix compositions and structure formation at the stages of the process cycle.

An integrated application is substantiated and specific features of Ukraine's enriched carbonate, aluminum- and silica-containing raw materials for the production of white Portland cement are investigated, the importance of chemical and mineralogical composition of the feedstock of various genesis and degree of enrichment in the structure formation processes to improve the whiteness of clinker and cement is shown.

The computer program "KLINKER" to calculate the composition of binary and ternary mixtures of raw materials to manufacture of clinker with the specified characteristics from a no limited number of possible raw materials has been developed.

New feedstock mix compositions with minimization of the content of coloring oxides in the clinker from 0.74 - 0.77 to 0.11 - 0.13 wt% are calculated using the created CLINKER software, the dependences between expected whiteness and specified clinker characteristics with varying types and concentrations of raw components were analyzed.

It is shown that controlling the parameters of coagulation structure of cement slurry disperse systems is an important condition for optimization of the raw mix composition for the production of white Portland cement using wet and combined methods. Varying the types of raw mix components, along with the final increase in clinker whiteness, allows for adjusting the viscosity, fluidity and stability of slurry as process parameters of production: in an aqueous system of binary mixtures when using KSSK kaolin instead of KS-1 the plastic viscosity η_1 is reduced by 5.2 times, Bingham viscosity η_m^X is reduced by 5.1 times, conditional modulus of deformation E_ϵ is reduced by 2.4 times; in an aqueous

system of mixture with the use of aluminum hydroxide as compared to a system with kaolin the plastic viscosity η_1 is reduced by 2.9 times, Bingham viscosity η_m^X is reduced by 3.1 times, conditional modulus of deformation E_e is reduced by 2.9 times.

The impact of mineralizing additives necessary for the intensification of clinker formation during the firing on the characteristics of the slurry's coagulation structure is evaluated. It is noted that the degree of the effect when introducing the integrated mineralizer depends on the mineralogical composition of the dispersed phase and increases in the case of kaolin-containing mixture: in an aqueous system with kaolin as compared to the use of aluminum hydroxide η_1 is reduced by 2.2 times compared to 1.3, η_m^X is reduced by 4.4 times compared to 1.1, E_e is reduced by 2.4 times compared to 1.3.

It was determined that by an equal concentration of the dispersed phase (63%), the slime manufactured from the developed 3-component mixtures based on the enriched Novgorod-Seversky chalk and enriched alumino- and silica-containing raw material is characterized by parameters: viscosity $\eta_1 = (34,2-40,8) \cdot 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ and $\eta_m^X = (1,4-4,0) \cdot 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, the yield stress $P_{k1} = 3,3-5,5 \text{ Pa}$ and $P_{k2} = 13,4-36,1 \text{ Pa}$, relaxation period $\theta_1 = 700-1600 \text{ s}$, conditional deformation modulus $E_e = (1,32-2,40) \cdot 10^{-10} \text{ J} / \text{cm}^3$, the kinetic coefficient of resistance $Kc = 0,30-0,71$.

The specifics of phase formation during the firing of clinker formed of developed raw mixes are determined and the relationship between optical and physical properties of the crystalline phases and the degree of material whiteness is analyzed. The formation of crystalline phases with a relatively lower refractive index of mayenite type $C_{12}A_7$ ($N_g=2,85-2,90$) relating to the optically isotropic and transparent ones, in the firing of raw mixes based on oxide system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, as a factor of increasing clinker whiteness, is shown. The examples of obtaining clinker with whiteness level of more than 80 % subject to the intensification of mayenite synthesis are given.

Novel mix compositions based on raw materials from various regions of Ukraine and process parameters ensuring the manufacture of white Portland cement that meets the requirements of DSTU B V.2.7-257:2011, and for whiteness – the requirements of EN 197-1:2011, ASTM C 150, are developed. The tests were conducted and technological regulation was developed for the production of competitive white Portland cement from raw materials obtained from various regions of Ukraine for implementation in investment projects.

By using the white cement mortar for the building and restoration works a wall panel with upgraded architectural and decorative characteristics has been manufactured.

Key words: white cement, technology, clinker, mixture raw material, chalk, kaolin, composition, system dispersible, structure, phases crystalline, whiteness.