

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

Дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник:
Черняк Лев Павлович,
доктор технічних наук, професор

Київ - 2016

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1 РОЗВИТОК ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ТА НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ БІЛОГО ЦЕМЕНТУ	12
1.1. Стан виробництва цементу в світі та в Україні	12
1.2. Структуроутворення у процесі виробництва цементу	14
1.3. Особливості технології виробництва білого цементу	17
1.3.1. Сировинна база виробництва білого цементу	18
1.3.2. Загальні ознаки технології білого цементу	20
1.3.3. Підготовка сировинної суміші білого цементу до випалу	21
1.3.4. Випал клінкеру білого цементу	24
1.4. Фазовий склад та властивості цементного клінкеру	28
1.4.1. Оптико-фізичні властивості фаз і білизна клінкеру	30
1.5. Напрямки використання білого цементу	32
1.6. Висновки	36
РОЗДІЛ 2. ВИБІР І ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	38
2.1. Теоретичні посилання до вибору об'єктів дослідження	38
2.2. Характеристика об'єктів дослідження	40
2.2.1. Карбонатні сировинні матеріали	40
2.2.2. Глинозем- і кремнеземвмісні матеріали	44
2.3. Методи досліджень та тестувань	51
2.3.1. Визначення структурно-механічних і реологічних характеристик водних дисперсій шламу	52
2.3.2. Аналіз фазового складу цементного клінкеру	53
2.3.3. Визначення ступеню білизни дисперсних матеріалів	54
2.4. Методика підготовки дослідних сумішей і зразків цементу	54
2.5. Висновки	55

РОЗДІЛ 3. ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ СИРОВИННИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ КОМП'ЮТЕРНОГО ОБЧИСЛЕННЯ	56
3.1. Розробка і особливості програми «КЛІНКЕР»	56
3.1.1. Принцип рішення задачі	56
3.1.2. Опис комп'ютерної програми	57
3.1.3. Практичне використання програми «КЛІНКЕР»	58
3.2. Аналіз характеристик двокомпонентних сумішей	59
3.2.1. Бінарні суміші на основі волчегорівської крейди	59
3.2.2. Бінарні суміші на основі новгород-сіверської крейди	65
3.3. Аналіз і характеристика трикомпонентних сумішей	71
3.3.1. Аналіз трикомпонентних сумішей на основі волчегорівської крейди з застосуванням каоліну KB-3	71
3.3.2. Аналіз трикомпонентних сумішей на основі волчегорівської крейди з застосуванням гідроксиду алюмінію	76
3.3.3. Трикомпонентні суміші на основі новгород-сіверської крейди	80
3.4. Аналіз сировинних сумішей на основі долбунівської крейди	88
3.4.1. Бінарні суміші на основі сировини ПАТ «Волинь-Цемент»	88
3.4.2. Коригування складів 2-х компонентних сумішей для підвищення білизни цементу	90
3.4.3. Трикомпонентні суміші на основі долбунівської крейди	93
3.5. Висновки	97
РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ СИРОВИННИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КЛІНКЕРУ БІЛОГО ЦЕМЕНТУ	99
4.1. Структурування водних дисперсій виробничих сумішей	99
4.2. Структурування водних дисперсій бінарних сумішей	102
4.2.1. Водні системи на основі волчегорівської крейди	103

4.2.2.	Водні системи на основі новгород-сіверської крейди	106
4.3.	Аналіз трикомпонентних сумішей на основі волчеярівської крейди	108
4.3.1.	Аналіз систем на основі новгород-сіверської крейди	116
4.4.	Вплив різновидів глиноземного компонента на структуру водних дисперсій	123
4.5.	Вплив різновидів кварцового піску на структуру водних дисперсій	127
4.6.	Висновки	129
РОЗДІЛ 5	ФАЗОВИЙ СКЛАД, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ БІЛОГО ЦЕМЕНТУ	132
5.1.	Термодинамічний аналіз фазоутворення при випалі клінкеру	132
5.2.	Структуроутворення при випалі виробничих сировинних сумішей	136
5.3.	Аналіз структуроутворення трикомпонентних сумішей на основі волчеярівської крейди	140
5.4.	Аналіз структуроутворення клінкеру із сумішей на основі новгород-сіверської крейди	147
5.5.	Дослідна перевірка технології виробництва білого портландцементу з сировини України	159
5.5.1.	Структуроутворення отриманого клінкеру білого портландцементу	163
5.6.	Технологічні схеми виробництва білого портландцементу на основі регіональної сировинної бази України	173
5.7.	Дослідно-промислова перевірка технології виробництва розчинів будівельних з використанням нових складів білого цементу	180

5.8. Висновки	184
ВИСНОВКИ	185
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	188

ДОДАТКИ:

А	Лист Асоціації «Укрцемент» № 22 від 19.02.2013	210
Б	Визначення складу сировинної суміші для виготовлення портландцементу із використанням комп'ютерної програми «Клінкер». Методичні вказівки.	211
В	Акт дослідної перевірки технології виробництва білого портландцементу на основі сировини України від 01.2015	236
Д	Технологічний регламент виробництва білого портландцементу на основі сировини України	240
Е	Лист НТУУ «КПІ» від 23.02.2015	247
Ж	Лист НТУУ «КПІ» від 10.09.2015	248
З	Лист Асоціації «Укрцемент» від 25.06.2014	249
К	Акт дослідно-промислової перевірки та впровадження технології виробництва розчинів будівельних з використанням нових складів білого цементу від 23.10.2014	250
Л	Розрахунок прогнозного економічного ефекту	252

ВСТУП

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

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 білизною 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 международной научно-технической WEB-конференции «Композиционные материалы» (Київ, 2012 р.), IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ: НТУУ «КП», 2012 р.), Международной заочной научно-технической конференции «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 Международной заочной научно-практической конференции «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.), Международной научно-практической конференции «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.

РОЗДІЛ 1

РОЗВИТОК ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ТА НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ ЦЕМЕНТУ

1.1. Стан виробництва цементу в світі та в Україні

Розпочате у 19-столітті індустріальне виробництво цементу постійно збільшує обсяги і розширює асортимент продукції [1-3]. В 2010 р. у світі було вироблено 3310000 тис.т цементу, в тому числі у Китаї 1880000, Індії 210000, США 67176, Туреччині 62737, Росії 50400, Німеччині 29894, Польщі 15521, Україні 9457, Великій Британії 7600 тис.т.

У 1980-1990 роках виробництво цементу українськими заводами досягло максимуму – 22,7 млн. тонн, після чого мав місце спад, пов'язаний з ринковими перетвореннями, модернізацією підприємств для підвищення конкурентоспроможності продукції (табл. 1.1). За часів незалежності України максимум виробництва цементу припадає на 2007-2008 р.р. [4,5]. На цей час із подоланням кризових явищ в економіці очікується зростання рівня споживання і виробництва цементу.

Таблиця 1.1.

Динаміка виробництва цементу в Україні

Обсяги виробництва, тис. т						
1940	1960	1970	1980	1990	2007	2013
1218	8081	17271	22462	22700	15018	9700

Розвиток виробництва цементу пов'язаний із розширенням сировинної бази, модернізацією технології та обладнання, зменшенням питомих енерговитрат, забезпеченням вимог екології, підвищенням якості та збільшенням асортименту продукції [6-8].

Особливе місце займає випуск і застосування декоративних цементів, до яких відносяться білий портландцемент і кольорові, що виготовляються на основі білого з введенням барвників [9-11].

Розвиток виробництва білого цементу бере свій початок з середини XIX століття і здійснено у 1887 р. у Франції компанією «Lafarge». В Росії перші розробки у цьому напрямку було здійснено в 1866р. А. І. Бахметьєвим на Теклятському цементному заводі із застосуванням білої глини та вапна як вихідної сировини. Однак винахід вченого не отримав підтримки та розвитку. Лабораторні досліді по отримання білого портландцементу в Росії були відновлені в 1906р. М. Толпачевим на колишньому Глухозерському цементному заводі у м. Вольську. Як сировинні матеріали використовували вольську крейду і екатеринославський каолін (нині Просянівське родовище Дніпропетровської обл.). Для кращого спікання клінкеру до сировини додавали невелику кількість мурманського польового шпату. Досліді М.Толмачева показали можливість отримання білого цементу в заводських умовах із сировини, яка містить не більше 0,5 мас. % оксиду заліза. В 1936 р. на підставі дослідних робіт, які були проведені Всесоюзним науково – дослідним інститутом цементів (ВНДІЦ), на Таузькому цементному заводі було вперше в промислових масштабах налагоджено виробництво білого та кольорових цементів. Як сировину застосовували малозалізисті вапняки Даваліпського родовища (Вірменія), відходи Просянівського каолінового заводу та кислі глини Часів – Ярського родовища (Донецька обл.). Згодом випуск білого портландцементу був налагоджений на Щурівському цементному заводі.

Відзначалось збільшення виробництва декоративного цементу в СРСР до 630 у 1980 р. проти 184 тис. т у 1970 р., або у 3,4 рази. Очевидно, що в першу чергу це пов'язано з розвитком у 1975 р. випуску білого цементу в Україні на Єнакіївському цементному заводі (Донецька обл.). Однак низька конкурентоспроможність в умовах ринкової економіки призвела до зупинки цього заводу, внаслідок чого білий цемент став предметом імпорту в Україну з Туреччини, Словаччини, Данії, Росії.

Світове виробництво білого цементу становить близько 35 млн. т на рік і зростає щорічно на 8-10 % відповідно до потреб ринку споживання [12].

Світовим лідером у виробництві білого цементу є компанія Aalborg White (Данія), яка поставляє свою продукцію у 80 країн світу. Також зарекомендував себе білий цемент виробництва компаній Cimsa (Туреччина), Holcim (Словаччина), J.K. White Cement Works (Індія), Federal White Cement Ltd. (Канада). В Російській Федерації білий цемент виробляє ВАТ «Щурівський цемент».

1.2. Структуроутворення у процесі виробництва цементу

Розвиток технології виробництва в'язучих речовин базується на наукових засадах фізичної хімії силікатів [13-15], фізико-хімічної механіки дисперсних структур [16-29] і сучасного матеріалознавства [30,31], де розглядають взаємозв'язки в системі склад-структура-властивості.

Згідно положень фізико-хімічної механіки технологічний процес виробництва силікатних матеріалів є за своєю суттю процесом формування та послідовних перетворень їх структури. При цьому виділяють три основних типи структури: коагуляційну, конденсаційну та кристалізаційну. Отже для ефективного регулювання властивостей та підвищення якості силікатних матеріалів, у тому числі цементу, слід комплексно розглядати процеси структуроутворення та технології виробництва [32,33].

В сучасному виробництві цементу використовуються мокрий, комбінований та сухий способи, які при певних відмінностях параметрів процесів технології та структуроутворення дисперсних систем мають забезпечити однаково високі задані властивості продукції. Властивості цементу тісно пов'язані з вихідною сировиною, параметрами виробництва, складом клінкеру, ступенем його диспергування та добавками при помелі.

Загальним для всіх способів виробництва цементу є утворення дисперсної системи сировинної суміші на стадії подрібнення, помелу, змішування і гомогенізації вихідних матеріалів.

Незалежно від хімічної природи, фізичних властивостей та цільового призначення дисперсні системи з участю твердих фаз поділяють на три основні групи [34]. При мокрому та комбінованому способах внаслідок подрібнення, змішування, гомогенізації суміші сировинних матеріалів з водою виготовляється цементний шлам – водна дисперсна система, що відноситься до 2-ї групи: двофазні системи типу тверда дисперсна фаза – рідинне дисперсійне середовище. При сухому способі внаслідок подрібнення, змішування, сушки суміші вихідних матеріалів утворюється дисперсна система, що відноситься до 3-ї групи: трьохфазні системи типу тверда дисперсна фаза – воднорідинне та повітряногазове дисперсійне середовище.

Коагуляційна структура силікатних систем утворюється при взаємодії частинок дисперсної фази та води. Така структура може бути характеризована структурно-механічними та технологічними властивостями. До основних показників структурно-механічних властивостей слід віднести умовний модуль деформації E_ϵ , що відображує ступінь сил молекулярної взаємодії часток, в'язкість та граничний напрям зсуву, а до основних технологічних показників – вологість і плинність.

Виявлено, що величини структурно-механічних констант і енергії зв'язку E_ϵ залежать від кристалічної структури породоутворюючих мінералів вихідної сировини. Щодо карбонатної сировини - крейди та вапняків, то їх основним породоутворюючим мінералом є кальцит, при цьому відмінності структуроутворення водних систем перш за все визначаються різновидами та кількістю певних домішок. Породоутворюючі мінерали глинистих компонентів подані трьома типами просторового розташування атомів в кристалічній структурі (1:1, 2:1, шарово - стрічковим), але здатні до сорбції, обміну іонами, утворенню стійких коагуляційних структур в широкому інтервалі показників вказаних властивостей. Це пов'язується з тим, що мінерали різного структурного типу мають різнорідні зовнішні аніонні сітки, а мінерали одного типу мають різну ступінь структурної упорядкованості, що впливає на

величину та розподіл заряду на поверхні та на енергію взаємодії суміжних шарів.

Заряд на поверхні глинистих мінералів за своєю величиною та знаком не є ідентичним в різних місцях кристалів і особливо змінюється в їх торцевих частинах – на так званих “розірваних” зв’язках. Молекули та іони дисперсійного середовища взаємодіють головним чином з кисневими атомами поверхні шарів з утворенням слабких водневих зв’язків.

Дисперсні структури особливо проявляються в системах, що складаються із вискодисперсних і анізодіаметричних частинок, які внаслідок взаємодії утворюють коагуляційну структуру з пружно - крихкими властивостями. Коли в дисперсних системах частинки поділені шаром дисперсійного середовища, що відіграє роль гідродинамічного мастила, коагуляційні структури набувають пластично-в'язких властивостей. Збільшення товщини водних оболонок виявляє пластифікуючу дію.

Характерним для висококонцентрованих дисперсних систем є сполучення двох загальних особливостей: сильно розвинутої міжфазної поверхні і великої концентрації дисперсної фази в рідинному дисперсійному середовищі. Наслідком такого сполучення в концентрованих системах виникають термодинамічно стійкі просторові структури, що утворені зчепленням частинок дисперсної фази поміж собою. Основні властивості у висококонцентрованих системах переважно визначаються співвідношенням між потенційною енергією взаємодії (зчеплення) частинок і кінетичною енергією, що подається зовнішніми механічними впливами.

В технології цементу використовуються сировинні суміші, що відрізняються концентрацією частинок дисперсної фази. Коагуляційні структури таких сумішей мають загальні основні ознаки, проте суттєво різняться за показниками структурно-механічних та технологічних властивостей.

Коагуляційна структура сировинних сумішей визначається властивостями поверхні та гідрофільністю, хіміко - мінералогічним складом, дисперсністю та

концентрацією частинок дисперсної фази. Остання значно зростає в сумішах при переході від мокрого до комбінованого і сухого способів виробництва.

Особливості формування коагуляційної структури цементного шламу в технологічному процесі визначаються стадійністю: взаємодія поверхні частинок компонентів дисперсної фази з водним дисперсійним середовищем, зміна хіміко - мінералогічного та гранулометричного складів при спільному помелі карбонатних і глинистих компонентів та мінеральних добавок, часткове руйнування та зміна реологічних характеристик під зовнішнім тиском при транспортуванні, збільшення концентрації дисперсної фази при частковому (за комбінованим способом) або інтенсивному (за мокрим способом) зневодненні в обертовій печі.

Процес утворення коагуляційно - конденсаційної та конденсаційної структур в сучасній технології портландцементу має місце на етапах виготовлення сировинної суміші при комбінованому і сухому способах виробництва. При мокрому способі виробництва стадія конденсаційного структуроутворення мінімізована за часом і фактично поступається місцем процесам фазових перетворень і формування кристалізаційної структури клінкеру при випалі.

1.3. Особливості технології виробництва білого цементу

Як показано працями вітчизняних і іноземних дослідників [35-42], властивості цементу пов'язані з складом, структурою і дисперсністю. Ці фактори, в першу чергу, визначаються портландцементним клінкером як основною частиною кінцевого продукту, різновидами і кількістю добавок при помелі та ступенем диспергації при помелі.

Портландцементний клінкер виготовляється із сировинних сумішей, що після випалу утворюють матеріал, який складається із кристалічної та аморфної фаз. Відзначається, що в залежності від складу вихідної сировини та її суміші і технології виготовлення кристалічна фаза клінкеру містить кальцієві силікати, кальцієві алюмосилікати, кальцієві алюмінати, кальцієві алюмоферити,

кальцієві ферити, а аморфна фаза подана алюмосилікатним склом складного складу, що містить оксиди кальцію, магнію, заліза та ін.

Згідно діючого ДСТУ Б В.2.7-257:2011 (ГОСТ 965-89) білий портландцементний клінкер складається переважно з силікатів і алюмінатів кальцію, отримується випалом до спікання сировинної суміші з малим вмістом заліза та має після помелу білизну не менше 70 % за абсолютною шкалою [43]. При цьому білизна характеризується коефіцієнтом відбиття світла поверхнею зразка.

Відзначається, що технологія білого цементу суттєво відрізняється від технології звичайних цементів: необхідна особлива сировина з низьким вмістом оксидів заліза та інших забарвлюючих речовин, спеціальне облаштування млинів задля мінімізації забруднення (намелу заліза) в процесі подрібнення, особливий режим випалу та охолодження [11,44-48].

1.3.1. Сировинна база виробництва білого цементу

Розвитку сировинної бази виробництва в Україні будівельних матеріалів, в тому числі цементу, приділяється значна увага [49,50]. При цьому підкреслюється можливість розвитку виробництва цементу в різних регіонах країни завдяки розповсюдженню родовищ силікатної сировини [51-55].

Для виробництва білого і кольорового портландцементів використовують найбільш чисті різновиди карбонатної і піщано - глинистої сировини - вапняки, глини і піски з мінімальним вмістом забарвлюючих оксидів заліза, титану, марганцю, хрому,

Як карбонатний компонент використовують чистий вапняк або крейду, а як глинистий компонент - каолін, відходи його збагачення та інші матеріали. Щоб збільшити силікатний модуль, в сировинну суміш додають білі беззалізисті тонкозернисті кварцові піски або інші чисті породи, які містять велику кількість кремнезему. Вміст оксиду заліза не повинно перевищувати (мас.%): у карбонатному компоненті - 0,1, в глинистій і кремнеземистій сировині - 1,0, а TiO_2 - 0,8. Якщо кількість Fe_2O_3 в глинистому компоненті

значно нижче вказаної межі, то вміст Fe_2O_3 у вапняному компоненті може бути підвищено. В обох компонентах повинні міститися лише сліди окисів марганцю та хрому.

Не рекомендується застосовувати каоліни з включеннями великих зерен піску, що вони осідають у мішалках і ємностях, викликають незручності як при транспортуванні, так і при підготовці сировинної суміші заданого хімічного складу. Була вивчена можливість заміни таких каолінів вогнетривкою глиною Латненського і Часов-Ярського родовищ, що було застосовано на Щурівському цементному заводі.

Поряд з добавками, що впливають на хід процесу клінкероутворення, в цементну сировинну суміш при виробництві білого портландцементу можуть бути введені й інші легуючі добавки, які покращують властивості клінкеру (міцність, білизну). Було вивчено вплив ряду добавок (що містять оксиди TiO_2 , V_2O_5 , Mn_2O_3 , NiO) та їх сполучення на білизну і механічну міцність цементного клінкеру

Крім клінкеру до складу білого цементу входить гіпс, який також надає матеріалу білизну, а також діатоміт та інертні добавки.

У білому портландцементі з добавками допускається їх сумарний вміст до 20% маси цементу, в тому числі активних мінеральних добавок осадового походження не більше 10% і наповнювачів не більше 10% .

Допускається введення в білі портландцементи технологічних добавок, що не погіршують їх будівельно-технічні властивості, не більше 1%, у тому числі органічних не більше 0,15% від маси цементу.

За узгодженням виробника зі споживачем припускається введення в білі портландцементи пластифікуючих або гідрофобізуючих добавок - не більше 0,5% від маси цементу в перерахунку на суху речовину.

Для попередження появи вицвітів на облицювальних покриттях в білий цемент вводять активні мінеральні добавки, що не містять забарвлюючих домішок, наприклад білий діатоміт. До складу білого цементу з цією ж метою можна вводити до 0,2% пластифікуючі або до 0,1% гідрофобізуючу добавки.

1.3.2. Загальні ознаки технології білого цементу

При виробництві білого цементу, крім застосування відповідних сировинних матеріалів, необхідно дотримуватись спеціальних умов для захисту їх від забруднення в технологічному процесі [11,48,56,57].

Щоб попередити потрапляння заліза в цемент, сировину та клінкер розмелюють у млині, в якому футерівка і мелючі тіла виготовлені із особливо зносостійких металічних (хромонікелева сталь) і неметалічних (ураліт, високоглиноземистий фарфор) матеріалів. Печі для випалу клінкеру футерують спеціальною вогнетривкою цеглою. виконується виключно паливо, яке не виділяє сажу та золу – газ або мазут.

Через відсутність або малий вміст в сировинній суміші оксидів заліза випал білого цементу ускладнюється і виконується при підвищених температурах. У зв'язку з цим для інтенсифікації процесу спікання в сировинну суміш доцільно вводити речовини-мінералізатори: фториди, кремнійфтористий натрій і інші.

При виході із печі клінкер з малим вмістом залізистих в деякій мірі зберігає зеленуватий колір. Щоб підвищити білизну клінкеру з малим вмістом заліза, його піддають спеціальній обробці – відбілюванню [58-70], суть якого полягає у відновленні Fe_2O_3 до Fe_3O_4 . Це сприяє усуненню зеленого кольору і підвищує білизну цементу .

Клінкер випалюють в слабо відновлювальному середовищі, швидко охолоджують і додатково відбілюють, наприклад, занурюючи гарячий клінкер в спеціальний басейн з водою. Можуть застосовувати і спеціальні апарати – відбілювачі В процесі виробництва цементу, його неодноразово піддають додатковому відбілюванню, яке буває мокрим, водним і газовим.

При мокрому способі виробництва цементу застосовується відбілювання методом хлорування, при якому в сировинну суміш вводяться хлористі солі кальцію, натрію чи амонію. В результаті хімічної реакції взаємодії оксидів заліза з сировиною утворюється трихлорне залізо, яке при випалі виділяється.

Водний спосіб полягає у відбілюванні вже випаленого клінкеру в спеціальному рідкому середовищі.

При газовому відбілюванні випалений клінкер охолоджується і очищується в конвертованому газі, після чого він також проходить водну обробку.

Для підвищення білизни клінкер відбілюють шляхом швидкого охолодження водою від 1250 – 1350 до 500 – 600 °С. Після охолодження його миттєво відділяють від води і він висушується за рахунок власного тепла. Відбілюючий ефект виконується також відбілюванням клінкеру в спеціальному апараті - підбілювачі, в якому клінкер піддається нетривалій дії (протягом декількох хвилин) відновлювальному безкисневому газовому середовищі при температурі 800 – 1000 °С з подальшим охолодженням (без доступу кисню) приблизно до 200 °С.

При помелі відбіленого просушеного або охолодженого цементного клінкеру в нього додають діатоміт і гіпс. Питома поверхня білого цементу більша, ніж у портландцементу інших видів.

В процесі виробництва виключається також забруднення на етапі перевалки та фасування цементу.

1.3.3. Підготовка сировинної суміші білого цементу до випалу

Підготовка сировинної суміші при виробництві білого портландцементу має багато спільного з технологією звичайного сірого портландцементу і може здійснюватися з урахуванням конкретних умов як по мокрому, так і по сухому способу.

При використанні твердих карбонатних порід вони піддаються двоступеневому подрібненню. Первинне подрібнення здійснюється в щоківій дробарці, а вторинне - в молоткових або конусних дробарках до частинок з діаметром 20 - 30 мм. Подрібнений вапняк надходить на подальший помел в сировинні млини.

Відзначається, що на заводах, що випускають білий портландцемент, слід було б ввести в технологічний цикл збагачення вапняків, як це передбачено на зарубіжних підприємств. Справа в тому, що вміст оксидів заліза в різних фракціях дробленого вапняку значно відрізняється (табл.1.2).

Таблиця.1.2.

Вміст оксидів заліза в різних фракціях дробленого вапняку

Отвори сит, мм.	Залишок на ситі, мас. %	Вміст оксидів заліза у фракціях вапняку, мас. %
30	10.07	0.10
20	12.18	0.12
10	24.57	0.13
7	10.24	0.20
5	6.33	0.34
3	7.58	0.40
1	8.84	0.65
< 1 мм	20.18	0.60

З наведених даних видно, що вилучення найбільш дрібної фракції (5 мм і менше) могло б істотно зменшити вміст Fe_2O_3 у сировинній суміші.

На Щурівському цементному заводі була зроблена спроба впровадити збагачення вапняку: змонтована дослідна збагачувальна установка, що складається з вібросита (для відділення дрібної фракції - 3 мм і менше) і гравіємийки, в якій вапняк повинен був відмиватися від пилоподібною фракції. Однак ці роботи не отримали розвитку.

Глини з щільною структурою направляються спочатку для подрібнення на вальцові дробарки, а потім для остаточного подрібнення - в шламбасейн. Якщо замість глинистого компоненту використовують каолін, то його направляють безпосередньо в шламбасейн.

У фарфоровій промисловості застосовується хімічне збагачення каолінів та пісків з метою зниження вмісту в них оксидів заліза. Однак в цементній промисловості роздільне збагачення сировинних компонентів не практикується. Досі при виробництві білого портландцементу більше уваги приділялося зменшенню кількості заліза у сировинній суміші та клінкері в процесі випалу. У зв'язку з цим вказується на необхідність додаткових досліджень щодо доцільності застосування збагачення сировинних матеріалів.

Надалі суміш подрібнених компонентів надходять в сировинний млин для помелу. Сировинну суміш зазвичай розмелюють в багатокамерних кульових млинах.

За результатами зарубіжних даних, доцільно використовувати млини з неметалевою футерівкою і мелючими тілами. Так, на Щурівському цементному заводі, мелючі тіла для другої і третьої камер використовують уралітові циліндри розміром 20 x 30 і 30 x 40 мм. Їх виготовляють з маси, що складається з випаленого технічного глинозему (60-70%), вогнетривкої глини (30%) і доломіту (7-10%). Ця маса випалюється при температурі 1410 - 1430°C. Об'ємна маса уралітових циліндрів дорівнює 3 т/м³. При випробуваннях вони показали високу стійкість на стирання. При використанні уралітових мелючих тіл відповідні камери футеруються кварцовими плитами.

Поряд з тим вказується, що при заміні металевих тіл, що мелють – неметалевими, знижується продуктивність млинів, тому необхідно передбачити введення інтенсифікаторів помелу. В цьому плані визначено, що для інтенсифікації процесу помелу сировини підходить природна сода, при введенні якої в кількості 0,3% від загальної маси суміші продуктивність млина підвищується і стає такою ж, як і при помелі металевими тілами. Крім того, введення соди збільшує плинність шламу з 62 до 72 мм, що дозволяє знизити його вологість.

Після помелу шлам направляється у шламбасейни для коригування та зберігання. Приготований шлам надходить в цех обертових печей на випал. Оскільки вимоги до якості готового шламу при виробництві білого

портландцементу підвищені, остаточне корегування відбувається в лабораторії за КН і силікатним модулем на підставі хімічних аналізів на вміст основних оксидів: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

1.3.4. Випал клінкеру білого цементу.

Формування кристалізаційної структури силікатних дисперсних систем здійснюється при їх високотемпературній термічній обробці – випалі.

Відомі наукові праці щодо розвитку теоретичних уявлень про фізико-хімічні процеси та фазові перетворення в силікатних системах при випалі та спіканні [71-82]. При цьому із застосуванням термодинамічного аналізу отримано дані про хід фазових перетворень в системах оксидів, для окремих породоутворюючих мінералів та глинистих систем. Важливим є зроблений висновок про підвищену реакційну здатність оксидів, що утворюються безпосередньо в процесі випалу при руйнуванню ґраток породоутворюючих мінералів [83-85].

Клінкер білого портландцементу випалюють в обертових печах, які конструктивно мало чим відрізняються від печей, які використовують для виробництва звичайного цементу [86]. Якщо клінкер починають відбілювати відразу після випалу шляхом швидкого охолодження у воді, то в кінцевій частині обертової печі відсутні звичайні пристрої для охолодження клінкеру (рекуператори або інші холодильники). Пояснюється це тим, що в цьому випадку клінкер необхідно вивантажувати з печі при високих температурах і швидко охолоджувати у воді. Зону спікання обертової печі футерують тальновою або магнезитовою вогнетривкою цеглою. Використання хромомагнезитові цегли неприпустимо, так як збільшується можливість вмісту забарвлюючих оксидів у клінкері при випалі.

Для випалу клінкеру використовують беззольне паливо - мазут або природний газ. Температура випалу малозалізистого клінкеру білого портландцементу висока і досягає 1500 - 1550 °C. Фізико-хімічні процеси, що

протікають при термічній обробці сировинної суміші для отримання білого портландцементу, мають деякі відмінності.

1.3.4.1. Застосування мінералізаторів для інтенсифікації спікання клінкеру

Відомі результати численних досліджень, які показали ефективність застосування певних хімічних речовин як добавок-мінералізаторів, які сприяють інтенсифікації спікання силікатних систем при випалі [87-92].

Внаслідок майже повної відсутності оксиду заліза у сировинній суміші для виготовлення білого цементу рідка фаза при випалі, що складається переважно з C_3A , утворюється при більш високій температурі (1425 - 1450 °C), ніж при випалі звичайного клінкеру, і характеризується великою в'язкістю і коротким інтервалом температур між її плавленням і застиганням. Тому клінкер з малим вмістом заліза випалюють при підвищених температурах 1500-1600 °C. Це призводить до зниження продуктивності печей, збільшує питомі витрати палива і знижує стійкість футеровки. Для інтенсифікації спікання і зменшення максимальної температури випалу в сировинну суміш доцільно вводити мінералізатори [11,37,48,93-98].

Показано, що випал суміші оптимального складу з мінералізатором (0,3% Na_2SiF_6) дозволив підвищити білизну клінкеру на 4%. При цьому процес формування мінералів в клінкері завершується повністю, продуктивність обортових печей збільшується на 10%, а витрата палива знижується на 3%.

Механізм впливу цих добавок при випалюванні клінкеру білого портландцементу аналогічний їх дії при випалі звичайного портландцементу, за винятком деяких специфічних особливостей, які стосуються процесу кристалізації.

Як відомо, мінералізатори інтенсифікують як твердофазові процеси, так і процеси клінкероутворення, що протікають за участю рідкої фази клінкеру.

М. О. Торопов, С. Л. Голинко-Вольфсон, М. М. Сичов дійшли висновку, що під час протікання реакцій у твердій фазі мінералізатор викликає глибоке

порушення кристалічних ґраток реагуючих компонентів. Це пояснюється поліморфними перетвореннями кристалічних модифікацій кремнезему і утворенням проміжних сполук між деякими добавками і складовими компонентами сировинної суміші. Під час протікання реакцій за участю рідкої фази мінералізатори прискорюють клінкероутворення, зменшуючи температура появи рідкої фази, збільшується її кількість і знижується в'язкість.

Вказується, що мінералізатори діють каталітично, прискорюючи руйнування комплексних кремнійкисневих і алюмокисневих іонів типу $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$, $[\text{SiO}_3]^{2-}$, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ і т.д.

Введення в сировинну суміш мінералізаторів впливає не тільки на кінетику фізико-хімічних процесів клінкероутворення, а й на фазовий склад клінкеру і його структуру.

Мікроструктура клінкеру зумовлює один з основних показників білого портландцементу- його білизну. Сучасні уявлення про вплив мінералізаторів на процеси клінкероутворення ґрунтуються на досягненнях кристалохімії. Різна ефективність дії мінералізаторів, як на процес мінералоутворення, так і на характер кристалізації, може бути пояснена, як показують деякі дослідники, відмінностями їх електростатичних характеристик.

Встановлено, що структура клінкеру білого портландцементу при введенні мінералізатора залежить від електронегативності катіонів та аніонів, що входять до складу мінералізатора і обумовлюють його інтенсифікуючу дію. Так, при одному і тому ж аніоні із збільшенням електронегативності катіонів в ряді: $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Be}^{2+}$, збільшується розмір кристалів аліту і беліту. Ще більшою мірою, ніж у катіонів, проявляється вплив аніонів при одному і тому ж катіоні на характер кристалізації клінкеру. Однак характер впливу аніонів інший, ніж катіонів: із зменшенням електронегативності аніонів в ряді $\text{SiF}_6^{2-} > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ збільшується розмір кристалів в клінкері.

Вивчення тонкої структури клінкеру методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) показало, що в залежності від електронегативності катіонів та аніонів змінюється координація іонів Fe^{3+} :

аніони мінералізаторів з більшою електронегативністю SiF^{2-6} , F^- сприяють переходу Fe^{3+} в клінкері білого портландцементу з тетраедричних координації в октаедричні, володіє меншою забарвлюючою здатністю.

Результати досліджень впливу добавок мінералізаторів на мінералоутворення і структуру клінкеру показують, що найкращим є мінералізатор, в який входить аніон з найбільшою електронегативністю і катіон з найменшою електронегативністю. Для білого портландцементу таким мінералізатором є кремнійфтористий натрій, який призводить до утворення мілкокристаллічної структури, що сприяє підвищенню білизни клінкеру. Важливе значення у виробництві білого портландцементу, як вказувалося, має введення в сировинну суміш легуючих добавок, що поліпшують властивості білого портландцементу.

Вивчення дії таких добавок, як оксиди перехідних елементів (Fe , Mn , Ti і ін), показало, що вони впливають не тільки на білизну портландцементу, а й на клінкероутворення. Зокрема, добавка двоокису титану сприяє інтенсифікації випалу (табл. 1.3). У цьому випадку добавка двоокису титану і оксидів інших (перехідних елементів) інтенсифікує клінкероутворення, виконуючи роль мінералізатора.

Таблиця 1.3.

Спікання сировинних сумішей з добавками оксидів перехідних елементів

Вміст оксидів, мас. %			Кількість вільного вапна (%) у зразках при температурі випалу, °C			
Fe_2O_3	Mn_2O_3	TiO_2	1150	1250	1350	1450
0.2	-	-	38.5	33.7	16.2	3.2
0.2	0.05	-	31.2	25.9	11.0	1.3
0.2	0.05	0.05	30.1	24.0	10.4	0.9

Введення добавки двоокису титану в сировинну суміш змінює також характер кристалізації клінкерних мінералів, так як дещо збільшуються їх розміри.

Завдяки зміні структури клінкеру при введенні добавки двоокису титану в значній мірі змінюються фізико-механічні властивості цементу, зокрема, на 20-30% підвищується його механічна міцність на стиск.

1.4. Фазовий склад та властивості цементного клінкера

Білий цемент готують на основі клінкеру з малим вмістом заліза, що відрізняється від звичайного підвищеним вмістом SiO_2 (23,5-25,5 мас.%) і Al_2O_3 (5,5-7 мас.%), а головне, незначною кількістю Fe_2O_3 (до 0,4 - 0,5 мас.%). У кращих зразках білого цементу вміст Fe_2O_3 не перевищує 0,25-0,35 мас.%, а MnO - 0,05-0,15 мас.%. Мінеральний склад клінкеру для білих цементів коливається в межах (мас.%): C_3S - 35-50; C_2S - 35-45; C_3A 14-17; C_4AF 0,9-1,4. Вміст у ньому MgO не повинно перевищувати 4,5 [99-103].

Глиноземний модуль білого цементу дуже високий і його величина не є характерною для оцінки складу цього цементу. Коефіцієнт насичення зазвичай невеликий. Підвищеним є силікатний модуль. Клінкер в основному складається з три- і двохкальцієвого силікату і трикальцієвого алюмінату. Вміст алюмоферитів в ньому незначний.

Випробування, проведені на Щурівському цементному заводі, підтвердили можливість і економічну доцільність випалу клінкеру білого цементу з підвищеним коефіцієнтом насичення (0,85 - 0,87 замість 0,80 - 0,82) і кремнеземистим модулем (3,5 - 3,7 замість 3,0 - 3,2) при введенні 0,3% кремнійфтористого натрію. У цьому випадку досягається повне засвоєння вапна.

Вказується, що режим охолодження клінкеру при його відбілюванні впливає на характер фазоутворення. За даними А. Н. Грачяна, при повільному охолодженні клінкера оксиди заліза входять у алюмоферити кальцію типу $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, а при швидкому охолодженні - у алюмоферити типу C_6AF_2 з виділенням білих алюмінатів кальцію. При повільному охолодженні кристали беліту здатні реагувати із сполуками заліза, що призводить до зменшення білизни цементу. При швидкому ж охолодженні кристали беліту виходять білими. Тому на білизну цементу впливає не тільки вміст забарвлюючих сполук, а й інших складових

клінкеру. Із збільшенням вмісту трикальцієвого силікату і алюмінату, білизна цементу стає більша. А зі збільшенням вмісту двохкальцієвого силікату – менше.

Як встановлено рядом досліджень, на білизну білого цементу впливають не тільки залізовмісні та інші забарвлюючі сполуки, а й «безбарвні» мінерали - силікати кальцію. Вивчення впливу співвідношення силікатів кальцію на білизну цементного клінкеру дозволило встановити (табл. 1.4), що із зростанням вмісту аліту в клінкері білизна клінкеру підвищується.

Таблиця 1.4.

Вплив співвідношення силікатів кальцію на білизну цементу

Вихідна сировина	Мінералогічний склад клінкеру, мас.%				Співвідношення силікатів кальцію	Коефіцієнт відбиття світла при охолодженні клінкеру	
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF		повільному	швидкому
Хімічно чисті матеріали	83,5	0	15,0	1,5	100:0	67,7	84,3
Хімічно чисті матеріали	50,1	33,4	15,0	1,5	60:40	62,0	73,0
Хімічно чисті матеріали	25,05	58,45	15,0	1,5	30:70	57,0	70,3
Природна сировина	68,0	17	14,35	0,65	80:20	70,0	85,0
Природна сировина	34,0	51	14,35	0,65	40:60	66,0	79,0

Це, очевидно, пов'язано з різною здатністю аліту і беліту розчиняти в собі оксиди заліза. У беліті оксиди заліза розчиняються краще, в аліті - гірше, що і призводить до різного розподілу забарвлюючих сполук у клінкері і визначає величину дифузного відбиття.

Було вивчено також вплив загальної кількості силікатів кальцію (тобто силікатної модуля) на білизну клінкеру. Результати досліджень дозволили виявити, що з підвищенням силікатної модуля до значення 3,5 білизна клінкеру збільшується при різних значеннях коефіцієнта насичення. Із зростанням силікатного модуля понад 3,5 білизна клінкеру зменшується. Це пояснюється тим, що за рахунок зниження вмісту алюмініатів кальцію збільшується вміст

двохкальцієвого силікату в клінкері. Таким чином, оптимальним значенням силікатної модуля для клінкеру білого портландцементу є $n = 3,5$. Було вивчено також вплив алюмініатів кальцію на білизну клінкеру.

Як показують результати досліджень, білизна цементу з отриманого клінкеру, який відрізняється кількістю алюмініатів кальцію, майже однакова. Це пояснюється тим, що навіть при мінімальному вмісті алюмініатів кальцію в клінкері білого цементу (близько 5%) виходить твердий розчин алюмоферитів кальцію з максимально можливим вмістом алюмініатів кальцію, а тому подальше його збільшення не веде до якого-небудь істотного перерозподілу барвних оксидів у клінкері.

1.4.1. Оптико-фізичні властивості фаз і білизна клінкеру

Властивості матеріалів, в тому числі оптичні, визначаються їх структурою [104-106], а щодо портландцементу, головним чином - складом і структурою клінкеру, що формується при випалі сировинної суміші [36,38,41,42,107,108]. У цьому зв'язку розвиток наукових уявлень про технології цементу, пов'язане з аналізом фазового складу клінкеру, несформованого при випалі внаслідок фізико-хімічних процесів взаємодії оксидів - продуктів руйнування решіток пороодоутворюючих мінералів вихідної сировини [109-112]. При цьому значна увага приділяється дослідженню умов кристалоутворення кальцієвих силікатів типу аліту $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ і беліту $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, трикальцієвого алюмінату типу $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ і чотирикальцієвого алюмоферитів $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, із ступенем розвитку яких пов'язують показники властивостей в'язучого матеріалу. Аспекти впливу оптико-фізичних властивостей клінкерних мінералів на колір цементу не розглянуті.

Разом з тим, в технології білого портландцементу видається важливим не тільки виявити особливості формування фазового складу клінкеру як основної характеристики структури, а й встановити зв'язок ступеня білизни клінкеру з оптичними властивостями окремих фаз. Колір матеріалу пов'язують з його оптико-фізичними властивостями, які є наслідком взаємодії видимого діапазону

електромагнітного спектру випромінювання з речовиною. При цьому до базисних фізичних відносять оптичні властивості і колір мінералів. Оптичні властивості виявляються в світлозаломлюванні, світловідображенні, світлорозсіюванні і світлопоглинанні, з характеристиками яких пов'язаний колір.

Заломлення світла на межі середовищ з різною оптичною щільністю характеризується коефіцієнтом заломлення, який визначається відношенням швидкості світла у вакуумі до швидкості світла в речовині матеріалу. Матеріали з високим коефіцієнтом заломлення дають «гру» світла, пов'язану з розкладанням білого на інші кольорових спектрів. При повному віддзеркаленні світла досягається білий колір, при повному поглинанні - чорний, при неповному - сірий. Фізичні властивості мінералів, в тому числі клінкерних [104,105,113,114], обумовлені їх складом і будовою, визначаються особливостями їх симетрії і анізотропії (табл.1.5). Однорідно-аморфні мінерали і мінерали кубічної сингонії - алюмінати кальцію відносять до оптично ізотропним, для яких характерний тільки один показник заломлення. У мінералах інших сингоній - показники заломлення змінюються при зміні напрямку світлового променя, тому такі мінерали (C_3S , C_2S , C_4AF , C_2AS) відносяться до оптично анізотропних.

З білизною матеріалів пов'язують малу ступінь поглинання світла. За показником поглинання світла всі мінерали ділять на прозорі, напівпрозорі і непрозорі. При цьому показник поглинання для прозорих мінералів мінімальний. Серед основних клінкерних мінералів найбільшим коефіцієнтом заломлення світла N_g характеризується $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, при цьому визначається ряд: $C_{12}A_7 < C_2AS < C_3A < C_2S < C_3S < C_4AF$. Аналогічний ряд для клінкерних мінералів має місце також за показниками щільності. При цьому порівняння наведених характеристик кристалічних фаз клінкеру показує, що величини коефіцієнтів заломлення світла і відповідно білизна залежить не тільки від щільності, а й від форми і розмірів кристалів.

Таблиця 1.5.

Характеристики кристалічних фаз клінкеру

Фази	Характеристики кристалів					
	сингонія	форма	розмір, мкм	щільність, г/см ³	коефі- цієнт залом- лення Ng	колір
C ₃ S	тригональна	гексагональ- на або призматич- на	3—20	3,15-3,20	1,718 - 1,772	безкольо- рові
C ₂ S	гексагональ- на або ромбічна	округлі або призматич- ні	20—50	2,97-3,28	1,717 - 1,735	жовтуваті
C ₃ A	кубічна	призматичні або гексагональ- ні	10-15	3,04	1,710	безкольо- рові
C ₁₂ A ₇	кубічна	округлі	10-15	2,85-2,90	1,643	безкольо- рові, прозорі
C ₂ AS	тетра- гональна	призматичні	10-15	2.9 - 3.07	1,669	безкольо- рові
C ₄ AF	ромбічна	призматичні або округлі	10-15	3,77	2,080	жовто- бурі до чорних

Аналіз зв'язку ступеня білизни клінкеру з його фазовим складом і оптичними властивостями окремих фаз вказує на істотне значення розвитку кристалів алюмінатів кальцію, у тому числі майєніту C₁₂A₇, які відрізняються кубічною сингонією, оптичною ізотропністю, прозорістю, найменшим коефіцієнтом заломлення світла Ng серед основних клінкерних мінералів.

1.5. Напрямки використання білого цементу

Білий цемент використовується для підвищення архітектурної виразності будинків, дрібних елементів, ландшафтної архітектури.

Фізико-технічні характеристики вітчизняного білого портландцементу визначаються ГОСТ 965-89 [43, 115], що регламентує випуск продукції марок 400 і 500 з поділом на три сорти за білизнаю.

Межа міцності при стиску у віці 28 діб має бути не менше:

39,2 МПа - для гарантованої марки 400;

49,0 МПа - для гарантованої марки 500.

Коефіцієнт відбиття світла у відсотках абсолютної шкали має бути не менше: 1-го сорту - 80, 2-го - 75, 3-го – 70.

Початок тузавлення білого портландцементу має наступати не раніше 45 хв., а кінець – не пізніше 10 годин. Він повинен показувати рівномірність зміни об'єму при випробуванні зразків кип'ятінням у воді.

Тонина помелу білого портландцементу регламентується за залишком проби не більше 12 % на ситі 008 або за питомою поверхнею не менше 250 м²/кг.

Для отримання якісного розчину з білого цементу рекомендується дотримуватися таких вимог:

- вміст білого цементу повинен бути не менше 350 кг на м³;
- заповнювач повинен мати білий колір, фракції 0-2 мм, без пилу, глини і кольорових складових;
- бетономішалки та інструменти повинні бути чистими, без іржі, осаджень, жирів і таке ін.;
- можна використовувати пластифікуючі, повітревтягуючі і сповільнюючі добавки за умови, що вони не викликають забарвлення розчину;
- можна використовувати титанові білила до 1% від маси розчину (цинкові - не рекомендується).

Білий цемент можна назвати декоративним матеріалом, тому і область його застосування відповідна [116-122]:

- сухі оздоблювальні суміші (штукатурка, шпаклівка, затирка для швів та ін), де він використовується, як у якості базового наповнювача, так і у вигляді добавок;

- залізобетонні оздоблювальні вироби (фасадні панелі, сходові прольоти, арки, балкони та багато іншого);
- дрібні бетонні вироби (тротуарна плитка, штучний камінь, різні декоративні види цегли та ін);
- для виготовлення розпізнавальних смуг на дорогах, аеродромах і ін.

Білий та кольоровий цемент – цінний декоративний матеріал. Їх застосовують для архітектурно – оздоблювальних робіт у вигляді розчинів, бетони та побілок; для облицювального шару крупних панелей і блоків; для виготовлення скульптур, дорожніх знаків і різноманітних будівельних виробів; для виготовлення цементних фарб (рис. 1.1, 1.2).



Рис. 1.1. Будинок з керамічної цегли із застосування білого цементу.

При застосуванні білого цементу і бетону на його основі досягається різноманітність архітектурних форм, а можливість додавати до нього кольорові

пігменти роблять даний матеріал унікальним при будь яких декоративних і оздоблювальних роботах.



Рис. 1.2. Застосування білого цементу в сучасній архітектурі.

Завдяки будівельно – технічним характеристикам (короткий проміжок часу для тужавлення, висока рання та стандартна міцність, висока білизна і морозостійкість), білий цемент ідеально підходить для виробництва високо естетичної і якісної продукції широкого спектру.

До цінних якостей сухих будівельних сумішей з білого цементу відносять їх структуру, що забезпечує підвищення гідрофізичних характеристик будівельних конструкцій. Відзначається, що завдяки морозостійкості білого цементу, вироби з нього: штучний камінь, бетон, малі архітектурні форми та елементи ландшафтного дизайну (колони, фонтани, балюстради, вазони, портали, квітники, сходи) можуть експлуатуватися у досить жорстких природних умовах.

1.6. Висновки

Світовий та вітчизняний досвід виробництва білого цементу базуються на загальних хіміко-технологічних принципах застосування:

- вихідної природної сировина з низьким вмістом оксидів заліза та інших забарвлюючих речовин;
- мінімізації забруднення (потрапляння забарвлюючих речовин) сировини та клінкеру в технологічному процесі;
- підвищеної температури випалу клінкеру понад 1450°C ;
- добавок речовин-мінералізаторів для інтенсифікації спікання і зменшення температури випалу клінкеру;
- спеціальних способів відбілювання клінкеру на кінцевій стадії випалу і охолодження;
- підвищеної тонини помелу кінцевого продукту.

1. Вказані особливості виробництва білого цементу значно обмежують сировинну базу, ускладнюють технологічний процес, підвищують питомі енерговитрати та собівартість продукції. При цьому щодо досвіду вітчизняного виробництва, то якість продукції за вимогами ДСТУ Б В.2.7-257:2011 по білизні до 2-го (не менше 75) і 3-го (не менше 70) сорту взагалі не відповідає сучасним ринковим вимогам за стандартами EN і ASTM.

2. Технологія виробництва силікатних матеріалів, в тому числі цементу, є процесом послідовного перетворення коагуляційної (сировинної суміші), конденсаційної та кристалізаційної (при термічній обробці) структур. Отже, у

відповідності до уявлень сучасного матеріалознавства про зв'язок «склад-структура-властивості» оптимізація хіміко-мінералогічного складу сировинної суміші має бути ефективним засобом регулювання параметрів структуроутворення, модернізації технології та поліпшення властивостей кінцевого продукту. Необхідність розвитку досліджень в цьому напрямку щодо технології білого цементу пов'язана з можливістю застосування в Україні нових різновидів збагаченої та незбагаченої сировини для ефективного відновлення національного виробництва і зменшення некритичного імпорту:

На основі проведеного аналізу нами сформульовано мету і задачі досліджень.

РОЗДІЛ 2

ВИБІР І ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ І МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Теоретичні посилання до вибору об'єктів дослідження

Згідно положень фізико-хімічної механіки дисперсних структур технологічний процес виробництва силікатних матеріалів є за своєю суттю процесом формування та послідовних перетворень їх структури. При цьому виділяють три основних типи структури: коагуляційну, конденсаційну та кристалізаційну. Отже для ефективного регулювання властивостей та підвищення якості силікатних матеріалів, у тому числі цементу, слід комплексно розглядати процеси структуроутворення та технології виробництва [123].

В сучасному виробництві цементу використовуються мокрий, комбінований і сухий способи, які при певних відмінностях параметрів процесів технології та структуроутворення мають забезпечити однаково високі задані характеристики продукції. Властивості цементу тісно пов'язані з вихідною сировиною, параметрами виробництва, складом клінкера, ступенем його диспергування та добавками при помелі. Загальним для всіх способів виробництва цементу є утворення дисперсної системи сировинної суміші на стадії подрібнення, помелу, змішування і гомогенізації вихідних матеріалів.

Коагуляційна структура сировинних сумішей визначається властивостями поверхні та гідрофільністю, хіміко-мінералогічним складом, дисперсністю і концентрацією частинок дисперсної фази. Особливості формування коагуляційної структури цементного шламу в технологічному процесі визначаються стадійністю: взаємодія поверхні частинок компонентів дисперсної фази з водним дисперсійним середовищем змінює хіміко-мінералогічного та гранулометричного складів при спільному помелі компонентів часткове руйнування і зміна реологічних характеристик під зовнішнім тиском при транспортуванні збільшення концентрації дисперсної фази при частковому (за комбінованим способом) або інтенсивному (за мокрим

способом) зневодненні в обертовій печі. В технології білого цементу необхідність гомогенізації сировинної суміші при введенні малих добавок речовин-мінералізаторів обумовлює доцільність застосування мокрого або комбінованого способів виробництва, при цьому оптимізація технологічних параметрів вимагає урахування показників структурно-механічних і реологічних властивостей цементного шламу.

Кристалізаційна структура портландцементного клінкеру характеризується видом, кількістю, ступенем морфологічної досконалості кристалічних утворень, складом склофази, кількісним співвідношенням кристалічної та склофаз. Утворення кристалізаційної структури клінкеру проходить при термічній обробці сировинної суміші на стадіях декарбонізації та руйнування кристалічних ґраток породоутворюючих мінералів дисперсних частинок, твердофазних реакцій фізико-хімічної взаємодії продуктів руйнування, утворення рідкої фази, спікання в присутності рідкої фази, кристалізації новоутворень з рідкої фази та охолодження. При цьому хіміко-мінералогічний склад суміші, спосіб її підготовки та параметри високотемпературної обробки – випалу – є визначальними факторами досягнення заданого мінералогічного складу клінкеру.

Як відзначалося вище, в хімічній технології цементу для отримання клінкеру використовують суміші карбонатвмісних (крейда, вапняк, мергель) і глинистих сировинних матеріалів, хімічний склад яких має забезпечити після випалу заданий фазовий склад і характеристики. Щодо технології білого цементу як глинистий компонент, головним чином, застосовують каолін і, крім того, для забезпечення певного ступеню білизни виконують ряд спеціальних технологічних операцій на стадіях випалу і охолодження.

Таким чином, вибір сировини для виготовлення білого цементу має комплексно враховувати її хіміко-мінералогічний склад як фактор впливу на коагуляційне і кристалізаційне структуроутворення в технологічному процесі та як фактор впливу на ступінь забарвлення або білизни. Нові можливості для практичної реалізації вказаної концепції базуються на розвитку мінерально –

сировинного комплексу України та сучасних досягненнях вітчизняної неметалорудної промисловості по збагаченню сировинних матеріалів для силікатних виробництв [124-127].

2.2 Характеристика об'єктів дослідження

Відповідно до вимог хімічної технології виробництва білого цементу із урахуванням досвіду вітчизняної цементної промисловості [128] щодо мінімізації вмісту барвних оксидів у вихідній сировині в даній роботі для виготовлення клінкеру застосовано [129-136]:

- крейду Волчєярівського родовища Лугаської області, Новгород-Сіверського родовища Чернігівської області, Здолбунівського родовища Рівненської області;
- глину Кривинського родовища Рівненської області, незбагачений і збагачений каолін Володимирського родовища Донецької області, Глуховецького родовища Вінницької області і Просянського родовища Дніпропетровської області, гідроксид алюмінію виробництва ВАТ «Миколаївський глиноземний завод».
- кварцовий пісок Авдійовського родовища Донецької області, Вишнівського і Новоселівського родовищ Харківської області.

2.2.1. Карбонатні сировинні матеріали

За хімічним складом (табл. 2.1) досліджувана проба волчєярівської крейди марки МД відрізняється від відомої по застосуванні у виробництві цементу (ПАТ «Волинь-Цемент») крейди Здолбунівського родовища дещо меншим вмістом Al_2O_3 (0,12 проти 0,25 мас.%) при більшому вмісті SiO_2 та співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (15 проти 3), меншим вмістом Fe_2O_3 (0,08 проти 0,13 мас.%). Проба новгород-сіверської крейди марки ММС-1 відрізняється від волчєярівської та здолбунівської найменшим вмістом SiO_2 , більшою кількістю Al_2O_3 і MgO .

За отриманими даними рентгенофазового аналізу досліджувані проби крейди при аналогічному якісному вмісті основних породоутворюючих мінералів мають певні відмінності по їх кількісному вмісті та співвідношенні (рис. 2.1 - 2.3).

Таблиця 2.1.

Хімічний склад карбонатної сировини

Крейда	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п.
волчєя-рівська	1,80	0,12	0,08	-	53,4	0,24	-	-	-	44,36
новгород-сіверська	0,01	1,30	0,15	-	55,0	0,34	-	-	-	43,2
здолбунівська	0,77	0,25	0,13	-	55,0	0,25	0,08	-	-	43,49

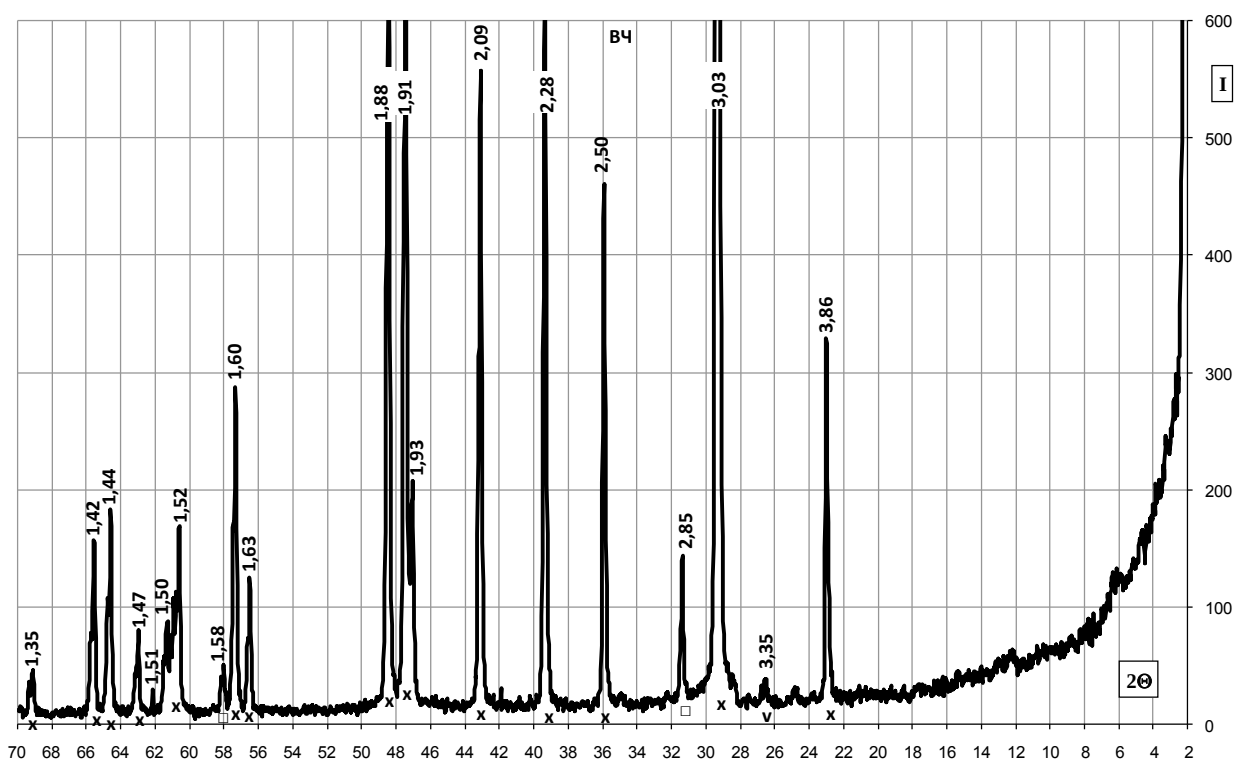


Рис. 2.1. Дифрактограма проби волчєярівської крейди.

Позначення: x кальцит, v кварц, □ доломіт

Кількісний мінералогічний склад проб досліджуваної крейди свідчить (табл. 2.2), що при однаковому якісному вмісті основних породоутворюючих

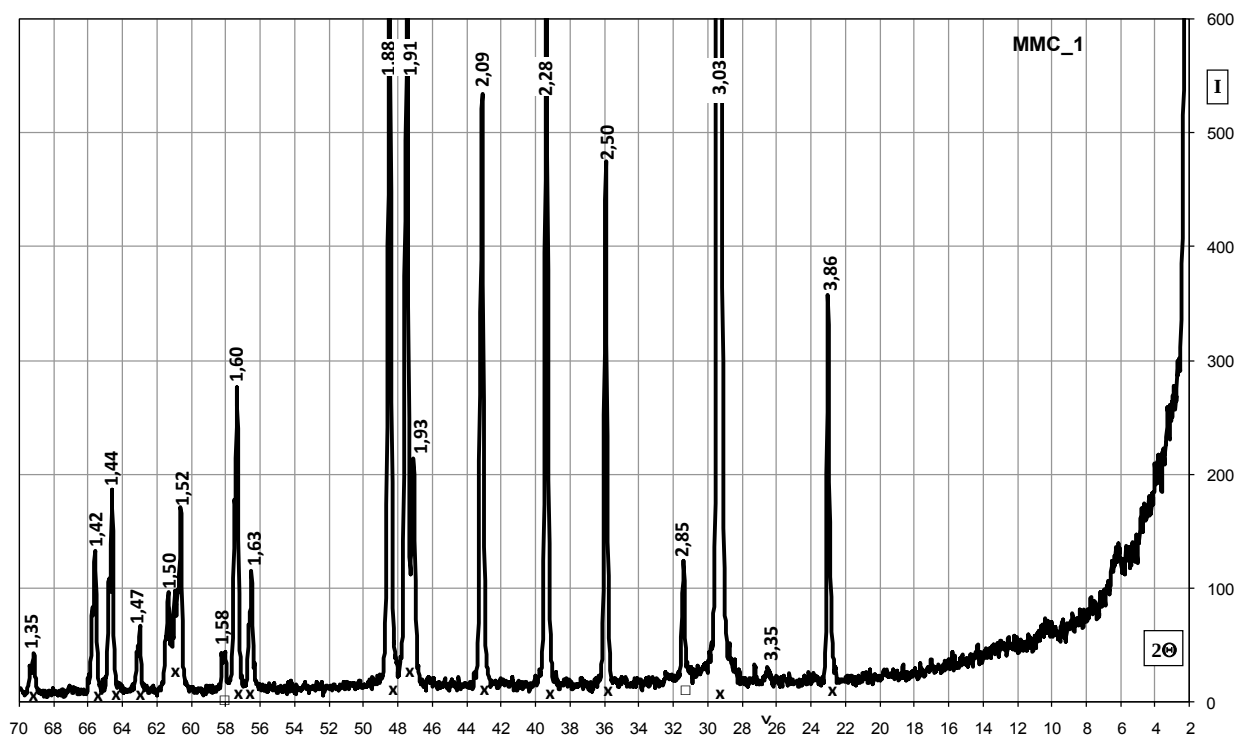


Рис. 2.2. Дифрактограма проби Новгород-сіверської крейди.

Позначення: x кальцит, v кварц, □ доломіт

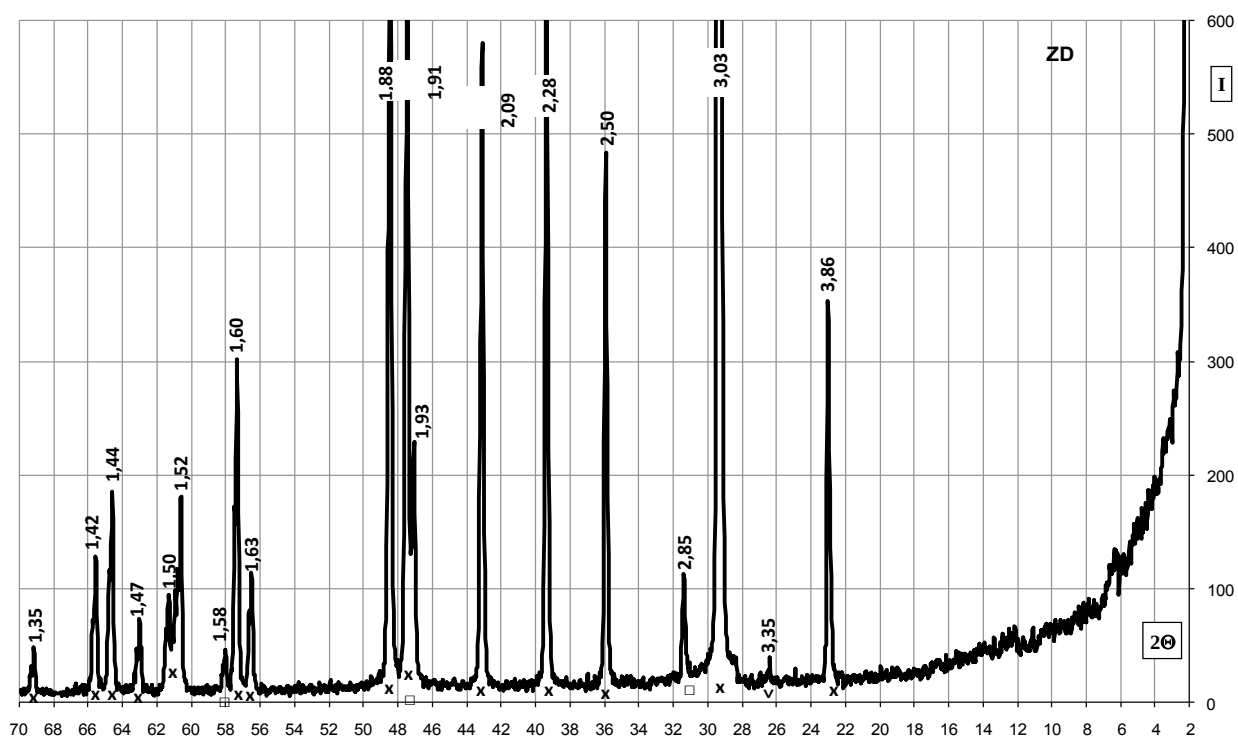


Рис. 2.3. Дифрактограма проби Здобунівської крейди.

Позначення: x кальцит, v кварц, □ доломіт

мінералів новгород – сіверська і здолбунівська відрізняються від волчєярівської дещо більшою концентрацією кальциту при суттєво меншому вмісті кварцу, проба новгород – сіверська відрізняється відносно більшим домішком каолініту.

Таблиця 2.2.

Мінералогічний склад досліджуваної крейди

Крейда	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %				
	кальцит	доломіт	кварц	каолініт	гідроксиди заліза
волчєярівська	94,8	1,1	1,8	0,3	0,1
новгород-сіверська	97,3	1,6	0,1	3,3	0,2
здолбунівська	97,6	1,2	0,5	0,6	0,1

Відзначаються певні відмінності у дисперсності досліджуваної крейди (табл. 2.3). Проба новгород-сіверська відрізняється більшим вмістом тонкодисперсних частинок фракцій $< 0,001$ мм (19,4 проти 15,0-15,5 %). Проба новгород-сіверська відрізняється також найменшим вмістом грубодисперсних частинок, при цьому співвідношення фракцій 1,00 – 0,05 до фракцій менше 1 мкм становить 0,01 проти 0,09 – 0,11 для двох інших проб (табл. 2.3).

Таблиця 2.3.

Дисперсність крейди

Крейда	Вміст (мас.%) фракцій частинок (мм)				
	1,00-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	менше 0,001
волчєярівська	1,29	13,16	19,40	51,15	15,00
новгород-сіверська	0,26	6,09	17,90	56,35	19,40
здолбунівська	1,65	14,90	16,85	51,45	15,15

Проба новгород-сіверська характеризується також більшою, ніж інші проби крейди, питомою поверхнею (табл. 2.4).

Таблиця 2.4.

Питома поверхня і щільність крейди

Крейда	Щільність, г/см ³	Питома поверхня, см ² /г
волчеярівська	2,75	8740
новгород-сіверська	2,71	10338
здолбунівська	2,71	9688

2.2.2. Глинозем- і кремнеземвмісні матеріали

За хімічним складом (табл. 2.5) серед каолінів 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).

Таблиця 2.5.

Хімічний склад глинистої сировини

Назва сировини	Вміст оксидів, мас.%									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	в.п.п.
Глина кривинська	60,96	15,66	5,57	0,79	3,33	2,04	0,16	0,30	2,70	8,48
Каолін володимирський КВ-3	54,53	30,98	1,28	0,78	0,30	0,33	0,17	0,38	0,39	12,51
глуховецький КС-1	47,20	36,22	0,32	1,26	0,31	0,22	0,24	0,65	0,47	13,0
КВФ-90	46,52	36,76	0,34	0,31	0,35	0,25	0,15	0,31	0,30	14,48
глуховецький КССК	69,48	19,27	0,32	0,33	0,31	0,65	0,17	0,60	3,54	5,25
ГД-00	-	65,0	-	-	-	-	-	-	-	35,0

Кривинська глина відрізняється від проб каолінів значно меншим вмістом Al_2O_3 (15,6 проти 31,0 – 36,8 мас.%) при суттєво більшому вмісті SiO_2 та співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (3,9 проти 1,3 – 1,8), більшим вмістом Fe_2O_3 , лужноземельних та лужних оксидів.

Згідно ДСТУ Б. В. 2.7 – 60 – 97 за дисперсністю досліджувані проби сировини за вмістом тонкодисперсних частинок фракцій $< 0,001$ мм належить до групи середньодисперсних, при цьому каоліни КВ – 3, КС – 1 містять 49,05 – 49,85 мас.%, а глина суттєво менше – 41,9 мас.%. За вмістом частинок фракцій $< 0,01$ мм, спостерігається більша диференціація – від 63,1 (глина) до 88,1 (каолін КС - 1) мас.%, при цьому каолін КС – 1 класифікується, як високодисперсний, а глина і КВ – 3, як середньодисперсні. Проба КС – 1 відрізняється також найменшим вмістом грубодисперсних частинок, при цьому співвідношення фракцій 1,00 – 0,06 до фракцій менше 1 мкм становить 0,003 проти 0,26 – 0,29 для двох інших проб (табл. 2.6).

Таблиця 2.6

Дисперсність глинистої сировини

Сировина	Вміст (мас.%) фракцій частинок (мм)				
	1,00-0,06	0,06-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	менше 0,001
Глина кривинська	10,7	26,2	6,90	14,3	41,9
Каолін КВ-3	14,01	6,59	10,6	19,75	49,05
КС-1	0,17	11,78	9,40	28,80	49,85
КВФ-90	0,12	3,23	1,55	20,90	74,20
КССК	62,38	7,62	3,00	9,85	17,15

Проби збагачених каолінів КС-1 і КВФ-90 характеризуються найбільшою, а проба незбагаченого КССК - найменшою, питомою поверхнею (табл. 2.7).

Таблиця 2.7.

Питома поверхня і густина каолінів

Каолін	Густина, г/см ³	Питома поверхня, см ² /г
КВ-3	2,60	9240
КС-1	2,58	9870
КВФ-90	2,58	9870
КССК	2,58	3824

За мінералогічним складом кривинська глина відноситься до групи полімінеральних і відзначається підвищеним вмістом монтморилоніту, кварцу і польових шпатів (рис. 2.4-2.9, табл. 2.8).

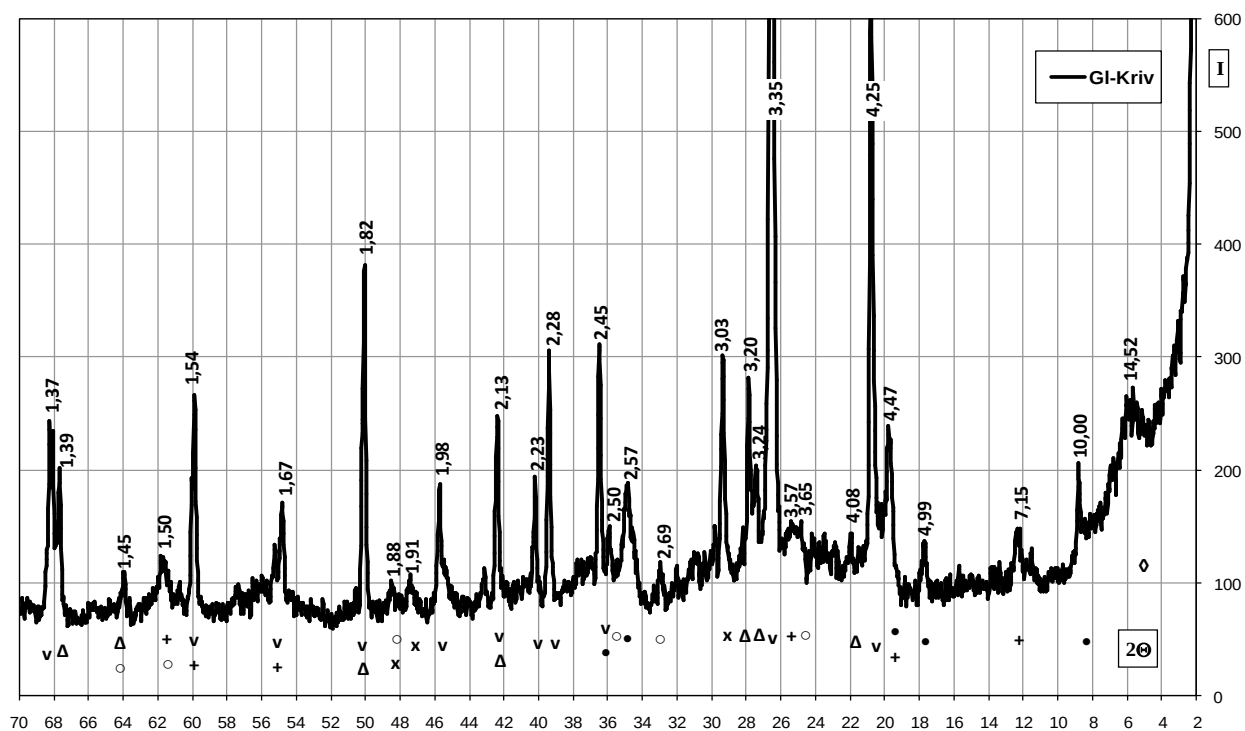


Рис. 2.4. Дифрактограма кривинської глини.

Позначення: v кварц, Δ польовий шпат, + каолінит, x кальцит, • гідрослюда, o
гідроксиди заліза, ∇ монтморилоніт

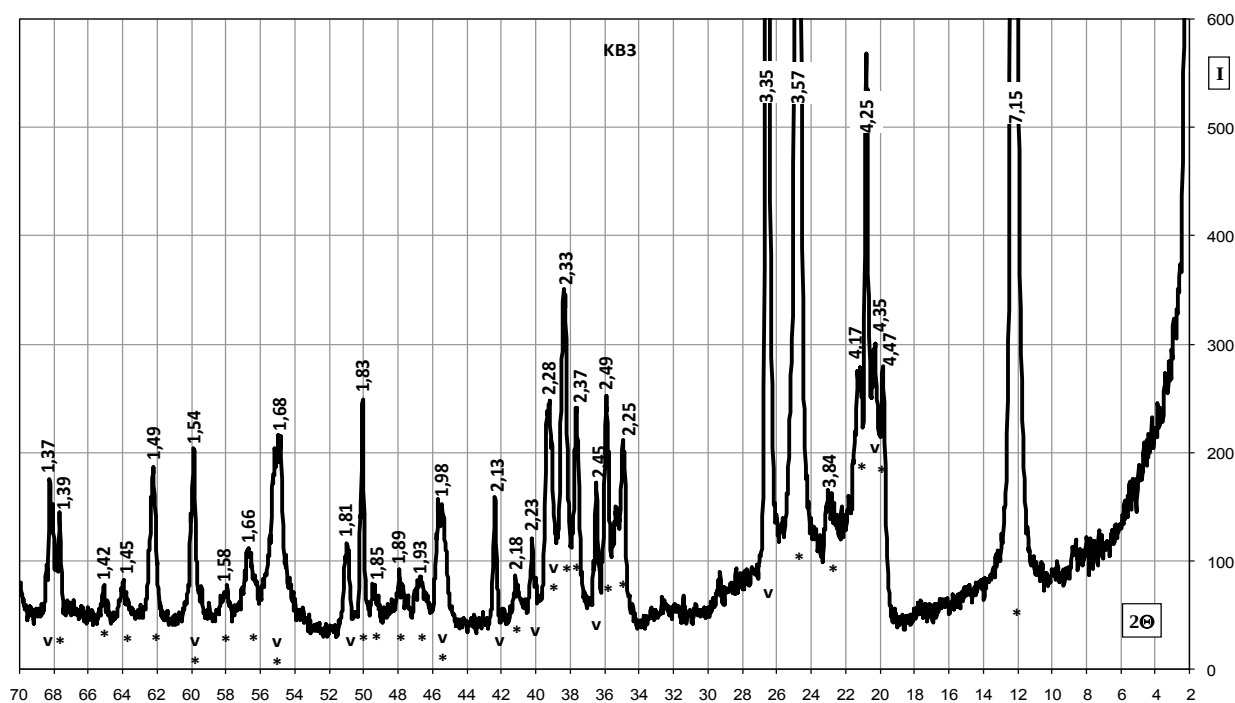


Рис. 2.5. Дифрактограма збагаченого каоліну KV-3 Володимирського родовища.

Позначення: v кварц, * каолінит

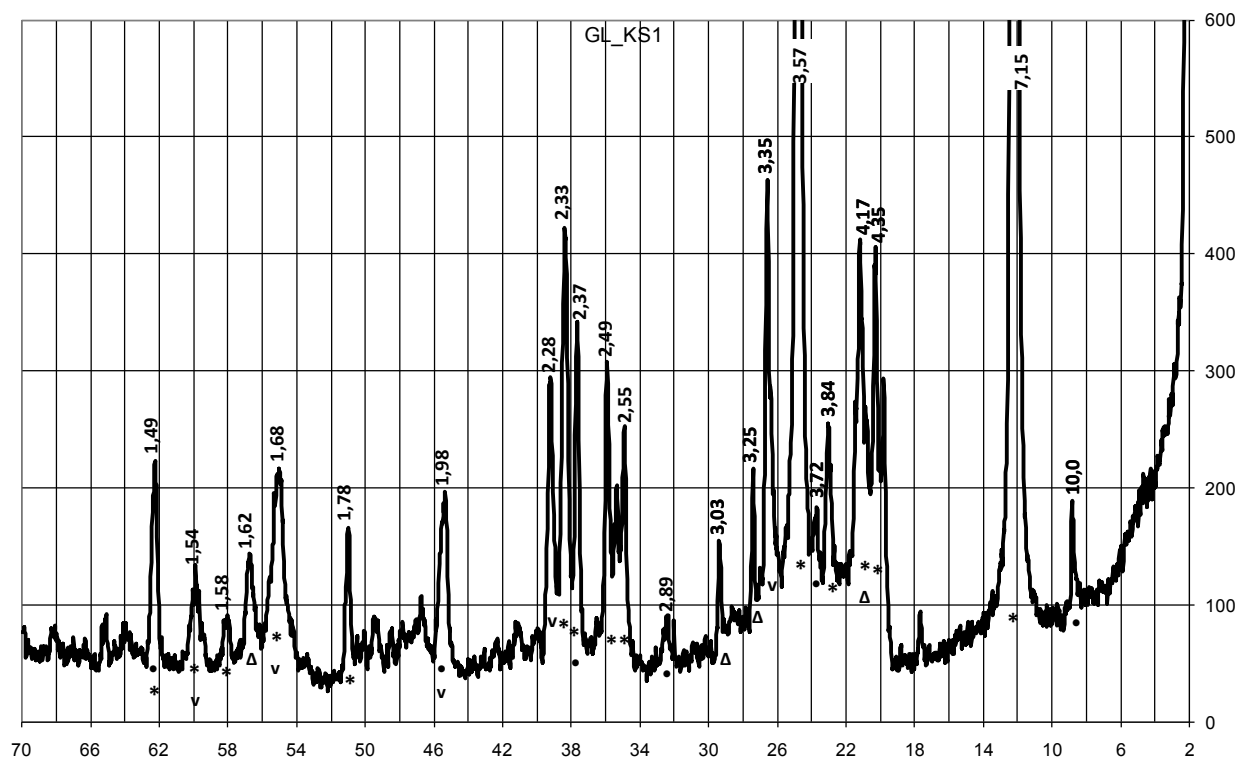


Рис. 2.6. Дифрактограма збагаченого каоліну КС-1 Глуховецького родовища.

Позначення: v кварц, * каолініт, • гідрослюда, Δ польовий шпат

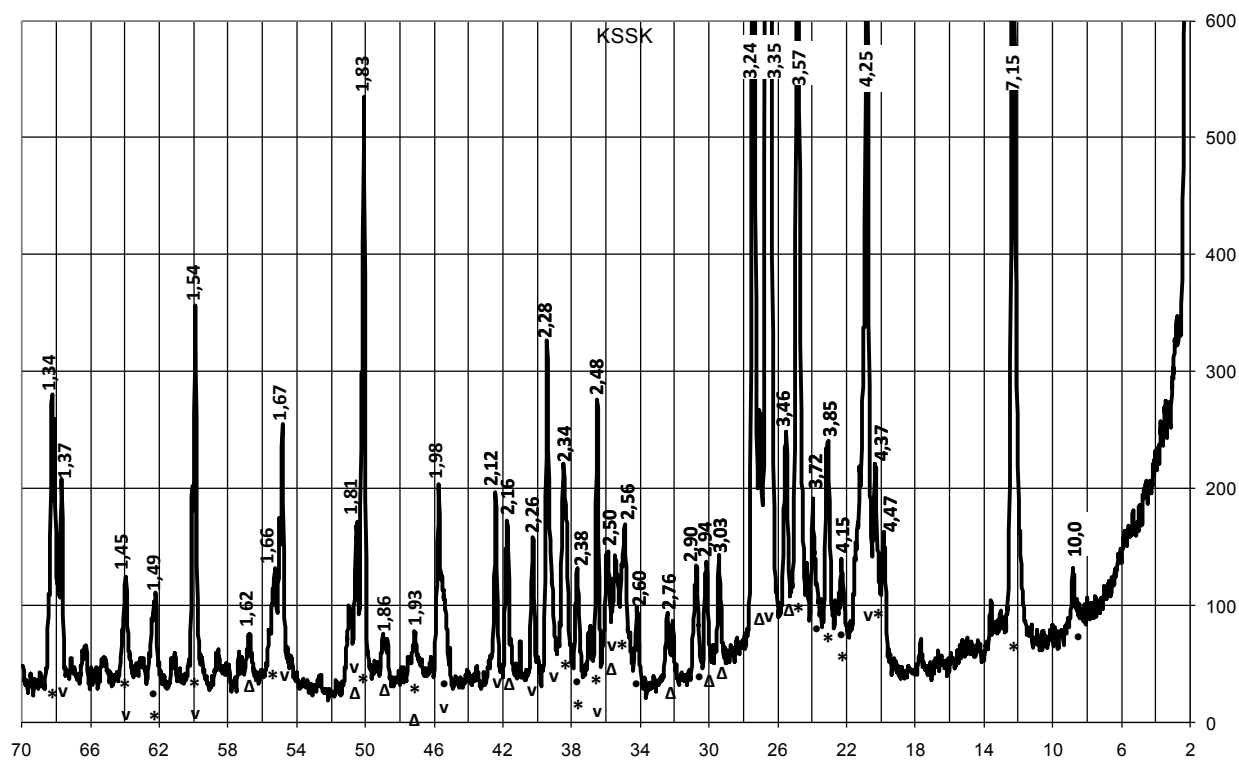


Рис. 2.7. Дифрактограма незбагаченого каоліну КССК Глуховецького родовища.

Позначення: v кварц, * каолініт, • гідрослюда, Δ польовий шпат

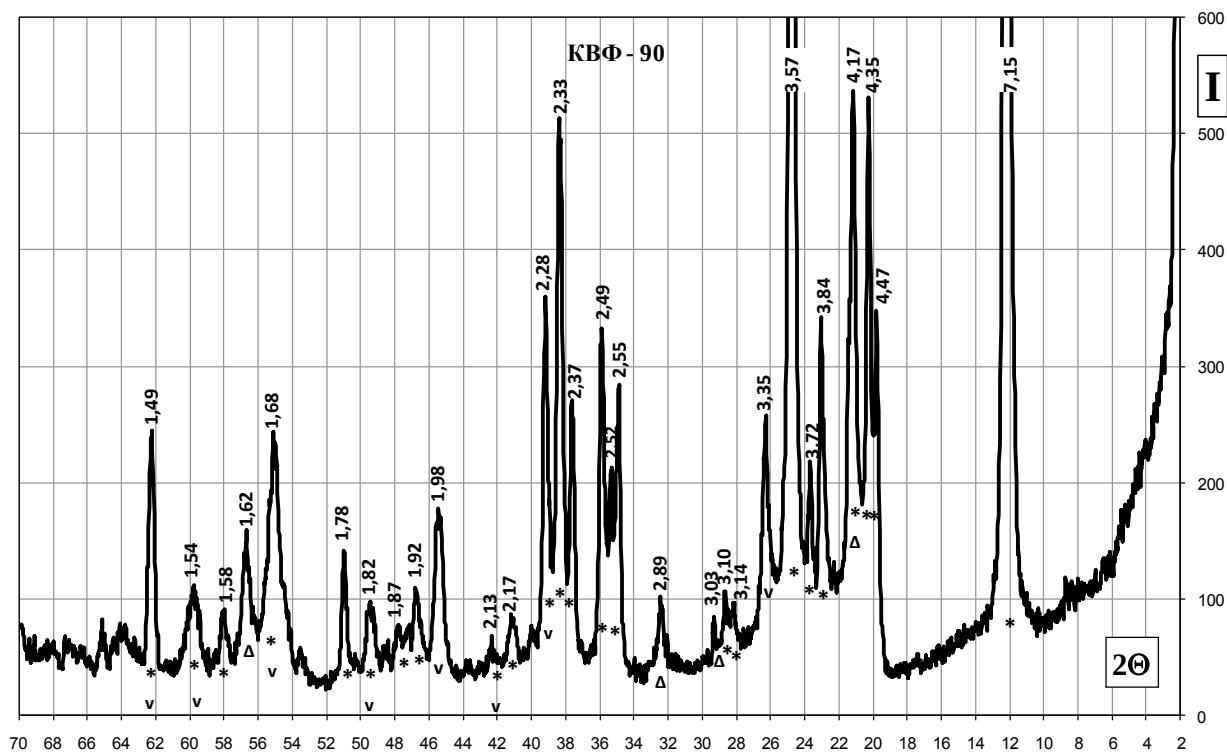


Рис. 2.8. Дифрактограма збагаченого каоліну KVФ – 90.

Позначення: v кварц, * каолініт, Δ польовий шпат

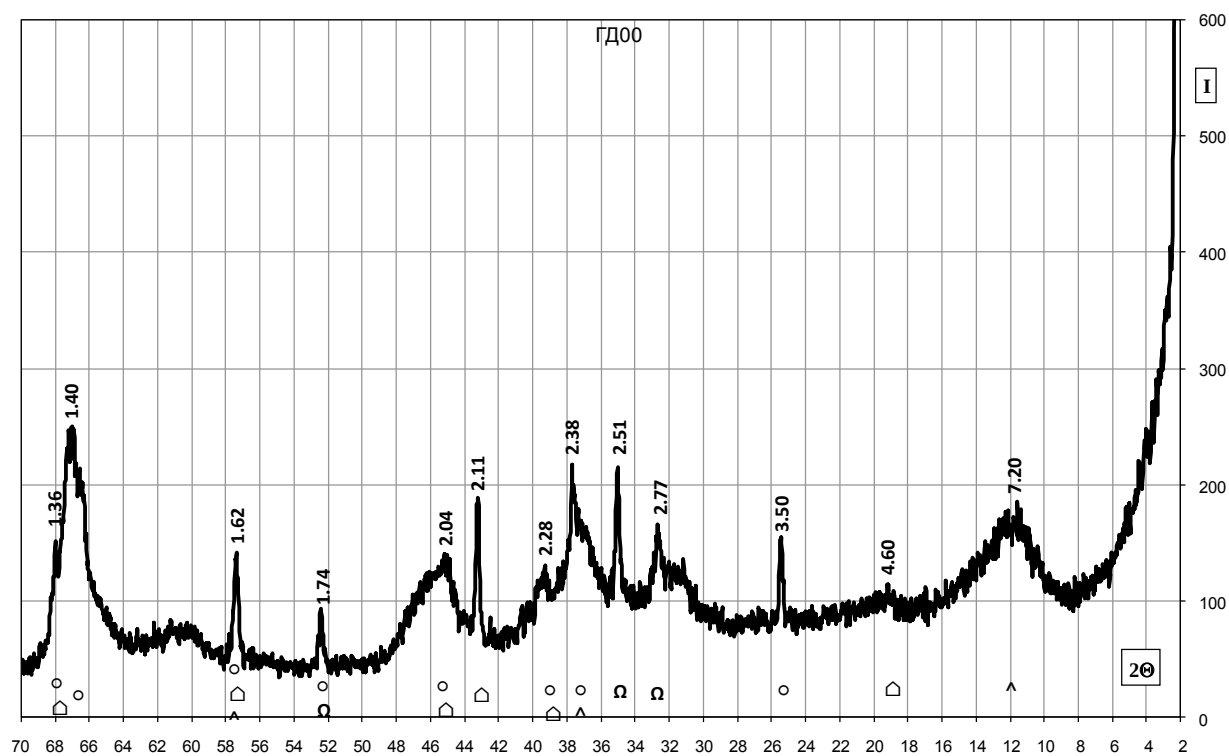


Рис. 2.9. Дифрактограма гідроксиду алюмінію ГД-00.

Позначення: o гідраргиліт (гіббсит), Δ діаспор, Ω ільменіт, ^ беміт

Незбагачений каолін KB-3 на відміну від кривинської глини при значно більшому вмісті каолініту включає суттєво меншу кількість гідрослюди, кварцу і польових шпатів. Збагачений каолін КС-1 при найбільшій концентрації каолініту характеризується найменшим вмістом кварцу і барвних оксидів. Проба ГД-00 містить аморфний гідроксид алюмінію і кристалічні фази – гіббсит (гідраргіліт) з домішками беміту, діаспору та ільменіту.

Таблиця 2.8

Мінералогічний склад глинистих компонентів

Сировина	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %							
	монт-мори-лоніт	као-лі-ніт	кварц	польо-вий шпат	гідро-слюда	каль-цит	гідро-киси заліза	рутіл
глина кривинська	31,0	12,5	26,5	13,0	7,5	4,5	6,0	0,8
каолін KB-3	-	73,6	16,6	3,2	3,3	0,5	1,4	0,8
КС-1	-	87,0	4,5	3,0	4,0	0,6	0,4	1,3
KBФ-90	-	89,5	2,0	2,5	2,5	0,6	0,4	0,3
КССК	-	37,8	38,2	20,0	1,7	0,6	0,4	0,3

Проби кварцового піску за хімічним складом відрізняються (табл. 2.9):

- вмістом SiO_2 , за яким утворюють ряд, мас. %: авдійовський < Старко < пилокварц;
- вмістом Al_2O_3 , за яким утворюють ряд, мас. %: авдійовський > Старко > пилокварц;
- вмістом барвних оксидів (Fe_2O_3), за яким утворюють ряд, мас. %: пилокварц < Старко < авдійовський.

Таблиця 2.9.

Хімічний склад кварцового піску

Проба піску	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	в.п.п.
Авдійовський	98,10	0,72	0,22	-	0,49	0,12	-	0,26	-	0,35
Старко	99,16	0,20	0,15	-	0,26	0,07	-	0,14	-	0,14
Пилокварц	99,66	0,16	0,06	-	-	-	-	-	-	0,12

За мінералогічним складом (табл. 2.10) проби піску характеризуються рядами:

- за вмістом кварцу, мас. %: авдіївський < Старко < пиллокарц;
- за вмістом гідроксидів заліза, польового шпату і кальциту, мас. %: авдіївський > Старко > пиллокарц.

Таблиця 2.10.

Мінералогічний склад кварцового піску

Проба піску	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %				
	кварц	каолінит	польовий шпат	кальцит	гідроксиди заліза
Авдіївський	96,2	0,8	2,2	0,9	0,22
Старко	98,3	-	1,2	0,5	0,15
Пилокварц	99,5	0,4	-	-	0,07

Гранулометричний склад проб кварцового піску характеризується суттєвими відмінностями. За діючим стандартом проба авдіївська належить до групи дуже дрібних і відзначається значним вмістом частинок фракції більше 0,315 мм (31,2 мас.%) при їх кількісному співвідношенні 1:2 із частинками фракції більше 0,16мм (табл. 2.10). Проба Старко належить до групи тонких, відзначається превалюючим вмістом частинок фракцій більше 0,16 мм (94,6 мас.%).

Таблиця 2.10.

Гранулометричний склад кварцового піску

Проба піску	Залишок частинок на ситі з отвором (мм), мас. %				
	0315	016	<016	Модуль крупності	Група піску
Авдіївський	31,2	65,1	3,7	1,3	дуже дрібний
Старко	0,4	94,6	5,0	1,0	тонкий

Проба пиллокарцу відрізняється від авдіївської та Старко значно більшим ступенем дисперсності (табл. 2.11), при цьому найбільшу частку (69,91 мас.%) складають частинки фракцій 0,05 – 0,01мм. Проба пиллокарцу характеризується

близькою до інших дійсною густиною (2,62 та 2,63, 2,65 г/см³) і розвиненою питомою поверхнею 2720 см²/г.

Таблиця 2.11.

Гранулометричний склад пиллокварцу

Назва проби	Вміст (мас.%) фракцій частинок, мм				
	1,00-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	Менше 0,001
Пилокварц	2,54	69,91	12,05	10,40	5,10

2.3. Методи досліджень та тестувань

Для досягнення поставленої в роботі мети використовували сполучення сучасних фізико-хімічних методів аналізу, що доповнюють один одного, із стандартизованими тестуваннями технологічних і експлуатаційних властивостей сировини, цементу і композицій з його застосуванням [137-140].

В даній роботі використовувались:

- визначення хімічного складу [141-143] проб сировини;
- визначення дисперсності [144-146] глинистої сировини методом піпетки;
- визначення питомої поверхні частинок сировинних компонентів [145, 147,148];
- термічний аналіз [138, 149-153] проб сировини та сумішей за допомогою дериватографа системи Паулік-Паулік-Ердеї (ОД-1000) при швидкості нагріву 10 град/хв.;
- рентгенофазовий аналіз [145, 154-158] сировини (порошковий орієнтований препарат) за допомогою дифрактометра ДРОН-3М (випромінювання Cu Kα 1-2, напруга 40 kV, струм 20 mA, швидкість 2 град/хв.)
- визначення мінералогічного складу [159, 160] сировини розрахунковим шляхом на основі даних хімічного, термічного і рентгенофазового аналізів;
- визначення структурно-механічних і реологічних властивостей на приладах Вейлера-Ребіндера та Реотест-2 [154, 161,162];

- рентгенофазовий аналіз [145, 154-158] клінкеру (порошковий орієнтований препарат) за допомогою дифрактометру ДРОН-3М (випромінювання Cu K α 1-2, напруга 40 kV, струм 20 mA, швидкість 2 град/хв.)
- електронно-мікроскопічний аналіз [138-140, 163-165] за допомогою растрового електронного мікроскопу JSM 6060;
- тестування білого цементу [137-139, 166].

2.3.1. Визначення структурно-механічних і реологічних характеристик водних дисперсій шламу

Задачею структурно-механічного аналізу є визначення параметрів коагуляційної структури водних мінеральних дисперсій – цементного шламу. До аналізу проби шламу готують наступним чином [150] ретельно перемішують та вивантажують в кювету, потім в суспензію занурюють гофровану пластинку із загальною площею поверхні 10 см². Пробу вміщують до ексикатора з відносною вологістю 100% при температурі 20°C та витримують там 24 години. Після цього проводять визначення безпосередньо структурно-механічних характеристик.

За графіком зміни деформації у часі за сталого навантаження визначають швидку еластичну, повільну еластичну та пластичну деформацію. За результатами вісьмох вимірів при різних навантаженнях будують графічні залежності швидкої та повільної еластичних, а також швидкості пластичної деформацій від навантаження. За першими двома залежностями визначають, відповідно, модулі швидкої та повільної еластичних деформацій, за третім – межу міцності структури та найбільшу (шведівську) статичну в'язкість. Ці параметри дозволяють розрахувати всі структурно-механічні характеристики, а також віднести систему до певного структурно-механічного типу.

Реологічні властивості водних дисперсних систем визначають ряд важливих технологічних показників, таких як в'язкість, плинність, тиксотропність та ін.. Доскональним методом визначення структурно-механічних властивостей даних систем є метод ротаційної віскозиметрії.

Метод ротаційної віскозиметрії полягає в тому, що дослідну систему поміщають в проміжок між двома коаксіальними циліндрами, один з яких внутрішній обертається з фіксованою кутовою швидкістю ω і визначає діючий на циліндр обертовий момент M , що виникає в наслідок тертя рідини. Це дає можливість вирахувати дотичну напругу τ і градієнт напруги зсуву (швидкість деформації) D для системи коаксіальних циліндрів.

Ефективна в'язкість рідини $\eta_{\text{ефект.}}$ (МПа·с) визначається за формулою

$$\eta_{\text{ефект.}} = \frac{\tau_r}{D_r} \cdot 100$$

Ефективну в'язкість систем вимірювали на ротаційному віскозиметрі “Reotest-2” в діапазоні градієнту швидкості зсуву 3 – 1310 с⁻¹ при 20°C. Тиксотропні властивості композиції оцінювались за значеннями ефективної в'язкості, так як відносна величина тиксотропного структуроутворення характеризується петлями гістерезису $\eta = f(D_r)$.

Реологічні характеристики суспензій визначаються шляхом аналізу графічних залежностей ефективної в'язкості від напруги зсуву та швидкості зсуву від напруги зсуву. Найменша (пластична) бінгамівська в'язкість η_m^* визначається як тангенс кута нахилу дотичної до кривої залежності швидкості зсуву від напруги зсуву на ділянці від R_{K1} до R_{K2} , межа (бінгамівська) текучості R_{K2} визначається за зломом на цій кривій, що свідчить про руйнування структури та перехід в динамічний режим течії. Цей параметр можна встановити із графічної залежності ефективної в'язкості від напруги зсуву: це точка переходу різкої зміни в'язкості після пластичної бінгамівської течії. Пластичність за Волорovichем Ψ визначається відношенням R_{K2} / η_m^* .

2.3.2. Аналіз фазового складу цементного клінкеру

Розрахунки прогнозного фазового складу цементного клінкеру: вміст трикальцієвого силікату $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), двокальцієвого силікату $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

(C₂S), трикальцієвого алюмінату 3CaO•Al₂O₃ (C₃A) та чотирикальцієвого алюмофериту 4CaO•Al₂O₃•Fe₂O₃ (C₄AF) проводили згідно вимог ДСТУ Б В. 2.7 - 46: 2010 за методом В.А. Кінда з попереднім визначенням його коефіцієнту насичення КН за формулами:

$$KH = CaO^* - (1,65Al_2O_3 + 0,35 Fe_2O_3) / 2,8 SiO_2^*$$

де $CaO^* = CaO - CaO_{\text{вільн}} - 0,7 SO_3$,

$$SiO_2^* = SiO_2 - SiO_{2\text{ вільн}},$$

$$C_3S = 3,8 SiO_2 (3KH - 2),$$

$$C_2S = 8,6 SiO_2 (1 - KH),$$

$$C_3A = 2,65 (Al_2O_3 - 0,64 Fe_2O_3),$$

$$C_4AF = 3,04 Fe_2O_3.$$

2.3.3. Визначення ступеню білизни дисперсних матеріалів

Визначення білизни проводили за допомогою лейкометра Carl Zeiss. При цьому досліджуваний зразок засипають у кювету приладу та ущільнюють струшуванням. Поверхню крейди вирівнюють та струшують з краю кювети скляною пластиною. Налаштування приладу проводять відповідно до інструкції приладу. Значення білизни у відсотках знімалися безпосередньо з барабану лейкометра із використанням зеленого світлофільтру.

2.4. Методика підготовки дослідних сумішей і зразків цементу

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

Виготовлення проб шламу сировинних сумішей включало дозування компонентів, одно- або двостадійний помел компонентів в кульовому млині до тонини, що відповідає залишку 2 мас. % на ситі 10000 отв/см².

Виготовлені проби шламу зневоднювали, підготовлені зразки випалювали в печі протягом 15 годин в інтервалі температур 1100-1405 °С з витримкою при максимумі 1 год.

Всі зразки дослідних сумішей, показники яких порівнювали, сушили та випалювали разом, аби виключити можливість різниці в ступеню 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.

2.5. Висновки

1. Вибрана для досліджень вітчизняна незбагачена і збагачена карбонатвмісна і глиниста сировина суттєво відрізняється за дисперсністю і хіміко - мінералогічним складом, в тому числі по концентрації барвних оксидів. Це визначає можливість підвищення білизни клінкеру і цементу на його основі при оптимізації складу вихідних сировинних сумішей.

2. Технологічні властивості цементного шламу при використанні мокрого і комбінованого способів виробництва білого цементу пов'язані з параметрами коагуляційної структури водних систем, що потребує спеціальних досліджень.

3. Особливості хіміко - мінералогічного складу незбагаченої та збагаченої сировини родовищ України вказують на необхідність комплексного вивчення процесів структуроутворення, в тому числі кристалізаційного при випалі клінкеру з урахуванням відмінностей його фазового складу.

РОЗДІЛ 3

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ СИРОВИННИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ КОМП'ЮТЕРНОГО ОБЧИСЛЕННЯ

У хімічній технології цементу як основний компонент використовують сировину з високим вмістом CaO (вапняк, крейду, мергель), до якої додають матеріали з підвищеним вмістом SiO_2 і Al_2O_3 (глину, каолін) та залізовмісні (піритні недогарки, червоний шлам).

Інноваційний розвиток і підвищення ефективності роботи цементних заводів пов'язаний із сталим забезпеченням сировиною, хіміко-мінералогічний склад якої є необхідним для отримання клінкеру і кінцевого продукту із заданими характеристиками: з мінімальним вмістом барвних оксидів щодо технології білого цементу.

Значне розширення різновидів потенційної сировини для отримання клінкеру визначило доцільність вдосконалення методики визначення та оптимізації складу сировинних сумішей, в тому числі в напрямку мінімізації вмісту барвних оксидів, із застосуванням нового програмного забезпечення комп'ютерних розрахунків, що стало важливим етапом досліджень в даній роботі [167 - 174].

3.1. Розробка і особливості програми «КЛІНКЕР»

3.1.1. Принцип рішення задачі

Склад портландцементного клінкеру характеризується: вмістом оксидів; значеннями коефіцієнту насичення **КН**, кремнеземного (силікатного) **n** та глиноземного **p** модулів; вмістом кристалічних утворень і скло фази [35-42, 175-177]. Найбільш розповсюдженим є спосіб розрахунку сировинної суміші за заданими значеннями $\text{КН} = 0,88 \div 0,95$, $n = 1,90 \div 3,0$, $p = 0,90 \div 2,0$ [178,179]. При цьому кількість сировинних компонентів суміші повинна бути на одиницю більшою, ніж кількість заданих характеристик.

Принцип оперативної оптимізації рішення задачі на комп'ютері на основі спеціального програмного забезпечення зводиться до наступного:

1. Вводиться таблиця з хімічним складом нелімітованого числа ймовірних сировинних компонентів (≥ 4).

2. Задаються значення КН (для розрахунку двохкомпонентної суміші), КН і n (для розрахунку трикомпонентної суміші, КН, n і p (для розрахунку чотирьохкомпонентної суміші).

3. За прийнятими формулами розрахунку визначаються всі поєднання по два, три або чотири компоненти, які забезпечують задані характеристики клінкеру. Таким чином при будь-якій достатньо великій сировинній базі можна оперативно визначити раціональні співвідношення компонентів у вихідній сировинній суміші.

3.1.2. Опис комп'ютерної програми

Рішення поставленої задачі здійснюється із застосуванням спеціально створеною програми «КЛІНКЕР». Програма написана на мові програмування C # [180]. Вона може виконуватися на будь-якому ПК під управлінням операційної системи Windows, версії NT і пізніших.

Хімічний склад будь-якого числа потенційної сировини як вихідні дані розміщуються у файлі Components.txt, формату CSV. Він може бути сформований і відкоректований будь-яким текстовим редактором або із застосуванням Excel.

Програма виконує розрахунок в одному з варіантів: 2-х, 3-х або 4-х компонентної суміші. Вибір варіанту здійснюється користувачем після виклику програми в інтерактивному режимі через вікно на моніторі (рис.3.1).

Після вибору варіанта розрахунку користувачеві надається можливість ввести параметри розрахунку в числові вікна:

- при розрахунку 2-х компонентної суміші - число КН;
- при розрахунку 3-х компонентної суміші - числа КН і n;
- при розрахунку 4-х компонентної суміші - числа КН, n і p;

Якщо всі числа введені правильно, то після введення останнього з них (залежить від варіанту розрахунку) кнопка **Calculate** стає доступною. Натискання кнопки **Calculate** ініціює розрахунок варіанту. Програма інформує користувача про завершення розрахунку, висвічуючи вікно з повідомленням **Done**.

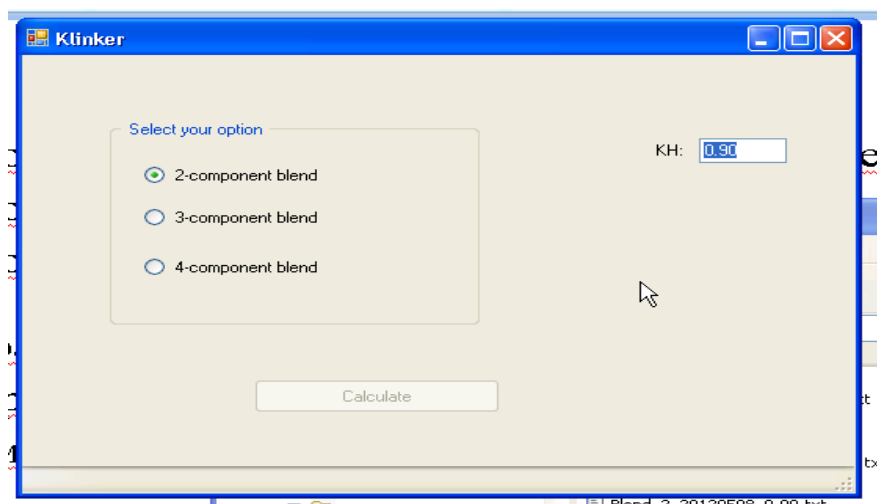


Рис. 3.1. Інтерактивне вікно на моніторі комп'ютеру.

У результаті розрахунку програма формує вихідний текстовий файл, що містить склад можливих сировинних сумішей (мас. % компонентів), хімічний склад суміші та клінкеру з неї (мас. % оксидів), відповідні числа **КН**, **n**, **p**. Назва файлу саме по собі інформує про те, результати якого розрахунку він містить.

Встановлено, що за даною методикою за допомогою ПК вдається визначати 2-х , 3-х і 4-х компонентні варіанти сумішей для виготовлення клінкеру з рівними заданими характеристиками. При цьому час розрахунку практично не залежить від вихідного числа можливих сировинних матеріалів.

Точність одержуваних результатів залежить виключно від величини похибки вихідних даних , що вводяться в ПК , тобто від точності визначення хімічного складу можливих сировинних матеріалів.

3.1.3. Практичне використання програми «КЛІНКЕР»

Розроблена програма «КЛІНКЕР» пройшла налагодження і використовується для кількісного визначення складу сировинних сумішей цементного клінкеру з заданими характеристиками з безлімітного числа

можливих сировинних матеріалів. Крім того, операційна швидкість розрахунків дозволяє отримати значний обсяг аналітичної інформації.

3.2. Аналіз характеристик двокомпонентних сумішей

Аналіз вірогідних складів 2-х компонентних сумішей на основі досліджуваної сировини, проводився при заданих значеннях коефіцієнту насичення КН в інтервалі від 0,80 до 0,95 із варіюванням через 0,05.

3.2.1. Бінарні суміші на основі волчярівської крейди

Аналіз отриманих результатів розрахунків сировинних композицій, що застосовувались для виготовлення білого цементу в Україні на Єнакіївському цементному заводі (ЄЦЗ) показав (табл.3.1), що задані значення КН досягаються при сполученні волчярівської крейди та володимирського каоліну KB-3, проте при цьому має місце підвищена концентрація барвних оксидів $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, зменшуючих білизну клінкеру (рис.3.2).

Таблиця 3.1.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да ВЧ	Каолін KB-3	Fe_2O_3	TiO_2	Сума Σ	КН	n	p
E17a	77,90	22,10	0,54	0,12	0,66	0,80	1,85	20,48
E17a1	78,32	21,68	0,54	0,12	0,66	0,83	1,85	20,13
E17b	78,72	21,28	0,53	0,12	0,65	0,85	1,86	20,19
E17b1	79,11	20,89	0,53	0,11	0,64	0,88	1,86	19,87
E17c	79,49	20,51	0,51	0,11	0,62	0,90	1,86	20,35
E17c1	79,85	20,15	0,52	0,11	0,63	0,92	1,86	19,63
E17d	80,21	19,79	0,50	0,11	0,61	0,95	1,87	20,10

При вказаному варіюванні КН показники кремнеземного і глиноземного модулів змінюються незначно: $n=1,85-1,87$; $p=20,48-20,10$ (рис. 3.3).

Проведені у відповідності з ДСТУ Б В.2.7 – 46:2010 розрахунки прогнозного фазового складу клінкеру з вказаної бінарної суміші свідчать, що

при аналогічному якісному складі кристалічних утворень вони суттєво відрізняються їх кількісним вмістом і співвідношенням. Так, при варіюванні КН від 0,80 до 0,95 прогнозується зростання C_3S від 32,59 до 63,73 або у 2 рази та зменшення C_2S з 36,88 до 8,48 або понад у 4 рази. Зміни утворення C_3A і C_4AF вірогідні у меншому ступені: від 28,39 до 25,78 або на 9,19%, і з 1,64 до 1,52 або на 7,32% (рис. 3.4).

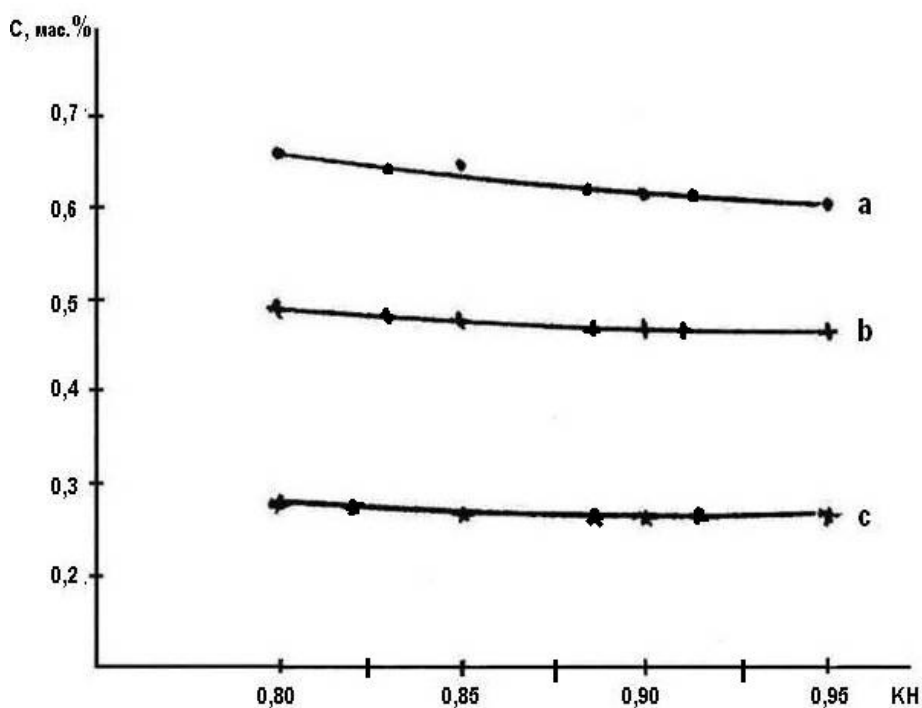


Рис. 3.2. Залежність вмісту барвних оксидів (С) від коефіцієнту насичення клінкеру (КН) із бінарних сировинних сумішей з каолінами KB-3 (а), KC-1 (б), КССК (с)

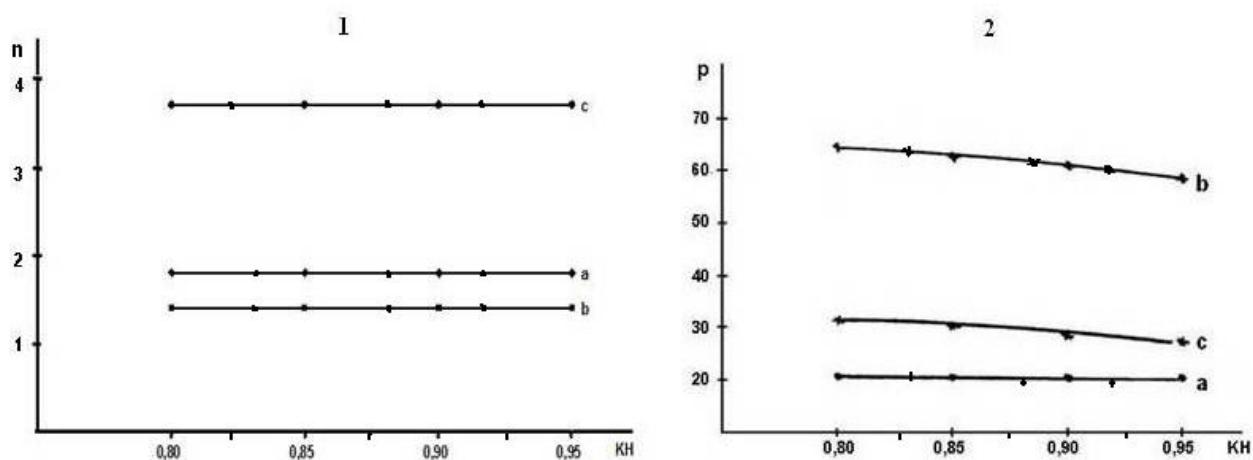


Рис. 3.3. Залежність кремнеземного n (1) і глиноземного p (2) модулів від коефіцієнту насичення клінкеру (КН) із бінарних сумішей з каолінами KB-3 (а), KC-1 (б), КССК (с)

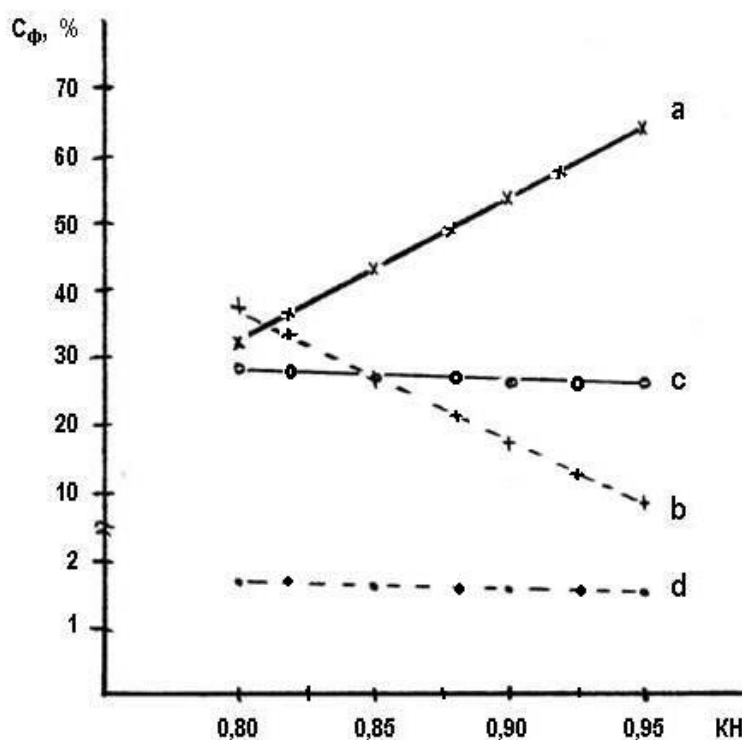


Рис. 3.4. Залежність концентрації кристалічних фаз клінкеру з застосуванням КВ – 3 від коефіцієнту насичення; $C_3S(a)$, $C_2S(b)$, $C_3A(c)$, $C_4AF(d)$

3.2.1.1. Коригування складів 2-х компонентних сумішей для підвищення білизни цементу

Аналіз вірогідних складів 2-х компонентних сумішей на основі волчярівської крейди показав доцільність заміни володарського на деякі інші різновиди каоліну з метою підвищення білизни клінкеру.

Встановлено, що задані значення КН і зменшення вмісту барвних оксидів до рівня 0,47 – 0,49 проти 0,61 – 0,66 мас. % досягаються при сполученні волчярівської крейди та каоліну КС-1 (табл. 3.2, рис. 3.2). При цьому показники кремнеземного модулю n поступаються рекомендованій нижній межі (1,43-1,45 проти 1,90), а числа глиноземного модулю знаходяться на високому рівні $r = 64,19 - 58,76$. При порівнянні із сумішшю з володимирським каоліном КВ – 3 має місце зменшення кремнеземного та збільшення глиноземного модуля.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крейда ВЧ	Каолін КС - 1	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Сума Σ	КН	n	p
E42	77,53	22,47	0,21	0,28	0,49	0,80	1,43	64,19
E42a	77,91	22,09	0,21	0,28	0,49	0,83	1,43	63,19
E43	78,29	21,71	0,21	0,27	0,48	0,85	1,44	62,19
E43a	78,65	21,35	0,21	0,27	0,48	0,88	1,44	61,33
E44	79,01	20,99	0,21	0,26	0,47	0,90	1,44	60,48
E44a	79,35	20,65	0,21	0,26	0,47	0,92	1,44	59,67
E45	79,69	20,31	0,21	0,26	0,47	0,95	1,45	58,76

При застосуванні каоліну КС-1 досліджуваний клінкер також при аналогічному якісному складі кристалічних утворень суттєво відрізняється їх кількісним вмістом і співвідношенням. При варіюванні КН від 0,80 до 0,95 у фазовому складі прогнозується зростання C_3S з 29,81 до 58,72 або у 2 рази та зменшення C_2S з 33,73 до 7,82 або понад у 4 рази, C_3A з 35,37 до 32,34 або на 8,57%. Вміст C_4AF стабілізується на рівні 0,64 мас.% (рис. 3.5 -1).

При порівнянні фазового складу з клінкером, що містить каолін КВ-3, можна відзначити певні відмінності (рис. 3.6). Так, при однаковій кінетиці змін

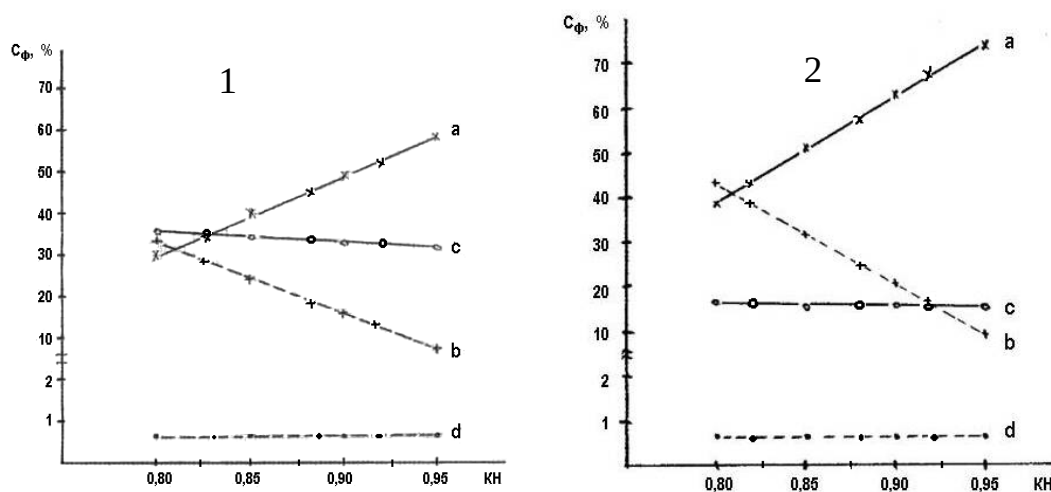


Рис. 3.5. Залежність концентрації кристалічних фаз клінкеру з застосуванням КС -1(1) та КССК (2) від коефіцієнту насичення; C_3S (a), C_2S (b), C_3A (c), C_4AF (d)

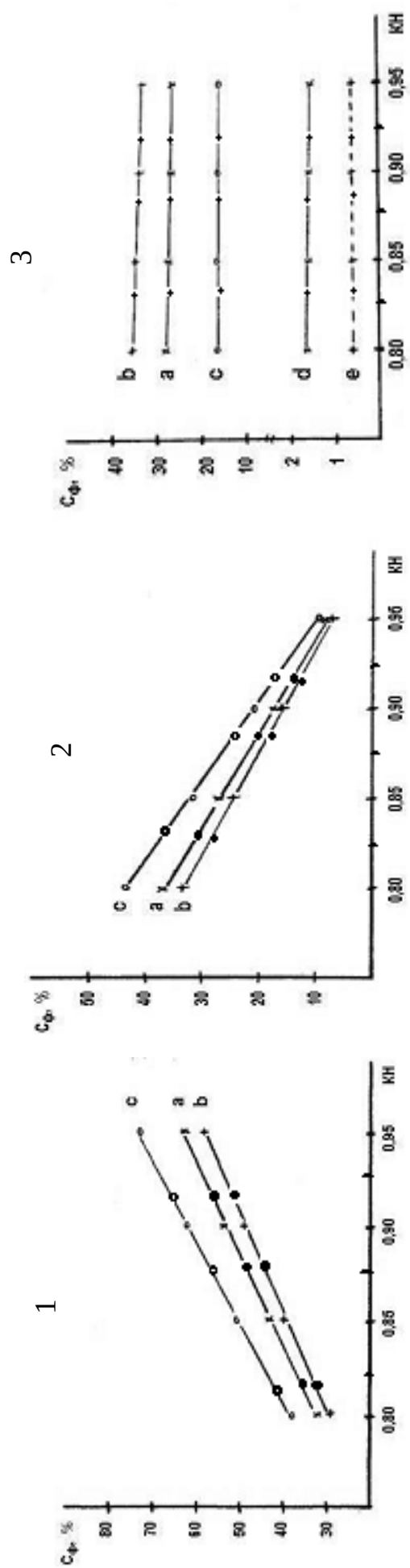


Рис. 3.6 Залежність прогнозного утворення $C_3S(1)$, $C_2S(2)$, C_3A та $C_4AF(3)$ від різновидів каоліну в бінарних системах на основі волччярівської крейди: KB – 3(a); KC – 1(b); KССК (c).

кількості новоутворень C_3S і C_2S у вказаному інтервалі варіювання коефіцієнту насичення їх вірогідна кількість при застосуванні КС-1 відносно менша (29,8-58,7 проти 32,6-63,7 та 33,7-7,8 проти 36,8-8,5 %).

Прогнозна кількість новоутворень C_3A у випадку застосування КС-1 зростає до рівня 35,4-32,3 проти 28,4-25,8 %, а C_4AF зменшується понад у 2 рази (0,64 проти 1,64-1,52 %).

При сполученні волчярівської крейди з каоліном КССК досягається подальше зменшення концентрації барвних оксидів до рівня 0,27 мас. % та відповідно - можливість підвищення білизни (табл. 3.3, рис. 3.2).

Показники кремнеземного модулю n дещо перевищують рекомендовану верхню межу (3,75-3,78 проти 3,00). Показники глиноземного модулю при $KN=0,90-0,95$ становлять $p=27,81-28,81$ і за числами займають проміжне місце між пробами з каолінами КВ-3 і КС-1.

За фазовим складом клінкер із застосуванням каоліну КССК у порівнянні з пробами, що містять КВ-3 і КС-1, характеризується відносно більшою прогноною кількістю новоутворень C_3S і C_2S та суттєво меншою кількістю C_3A . Вірогідний вміст новоутворень C_4AF аналогічно із випадком застосування КС-1 становить 0,64 % (рис.3.5-2).

Таблиця 3.3.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да ВЧ	Каолін КССК	Fe_2O_3	TiO_2	Сума Σ	KN	n	p
E29	79.97	20.03	0.21	0.07	0.28	0.80	3.75	31.05
E29a	80,41	19,59	0,21	0.07	0.28	0,82	3,76	30,48
E30	80.84	19.16	0.21	0.06	0.27	0.85	3.76	29.95
E30a	81,26	18,74	0,20	0.06	0.27	0,88	3,77	30,85
E31	81.66	18.34	0.21	0.06	0.27	0.90	3.77	28.81
E31a	82,04	17,96	0,21	0.06	0.27	0,92	3,77	28,33
E32	82.41	17.59	0.21	0.06	0.27	0.95	3.78	27.81

Таким чином графічний аналіз розрахункових показників клінкеру з дослідних двокомпонентних сумішей на основі волчярівської крейди свідчить про їх залежність від різновиду каоліну як глинистого компоненту. Очевидно, що найменша концентрації барвних оксидів і відповідно найбільша білизна досягається при застосуванні каоліну КССК. При цьому спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та концентрацією барвних оксидів із мінімізацією якої при збільшенні заданого числа КН від 0,80 до 0,95.

При застосуванні каоліну КС-1 клінкер характеризується відносно найбільшими (серед досліджуваних складів бінарних сумішей) числами глиноземного модулю, а при застосуванні КВ-3 – найменшими. Спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та глиноземного модулю, з деяким зменшенням якого при збільшенні заданого числа КН від 0,80 до 0,95.

При застосуванні каоліну КССК клінкер характеризується відносно найбільшими (серед досліджуваних складів бінарних сумішей) числами кремнеземного модулю, а при застосуванні КС-1. Спостерігається майже лінійна залежність між значеннями коефіцієнту насичення та кремнеземного модулю, з незначним збільшенням якого при зростанні заданого числа КН від 0,80 до 0,95.

3.2.2. Бінарні суміші на основі новгород-сіверської крейди

Аналіз вірогідних складів 2-х компонентних сумішей на основі збагаченої новгород – сіверської крейди ММС-1 (табл. 3.4) також проводився при заданих значеннях коефіцієнту насичення КН в інтервалі від 0,80 до 0,95 із варіюванням через 0,05.

Встановлено (рис. 3.7), що при сполученні крейди ММС-1 та володимирського каоліну КВ-3 досягаються задані значення КН, проте у порівнянні із аналогічними сумішами на основі волчярівської крейди (табл. 3.1) має місце підвищена концентрація барвних оксидів (0,74 – 0,77 проти 0,61

– 0.66 мас.%). При вказаному варіюванні КН показники кремнеземного і глиноземного модулів змінюються незначно: $n=1,47-1,45$; $p=20,11-19,31$ (рис. 3.8).

Таблиця 3.4.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крейда ММС-1	Каолін KB-3	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Сума Σ	КН	n	p
E128a	76.65	23.35	0.64	0.13	0.77	0.80	1.47	20.11
E128b	77.41	22.59	0.64	0.12	0.76	0.85	1.47	19.61
E128c	78.12	21.88	0.63	0.12	0.75	0.90	1.46	19.46
E128d	78.79	21.21	0.62	0.12	0.74	0.95	1.45	19.31

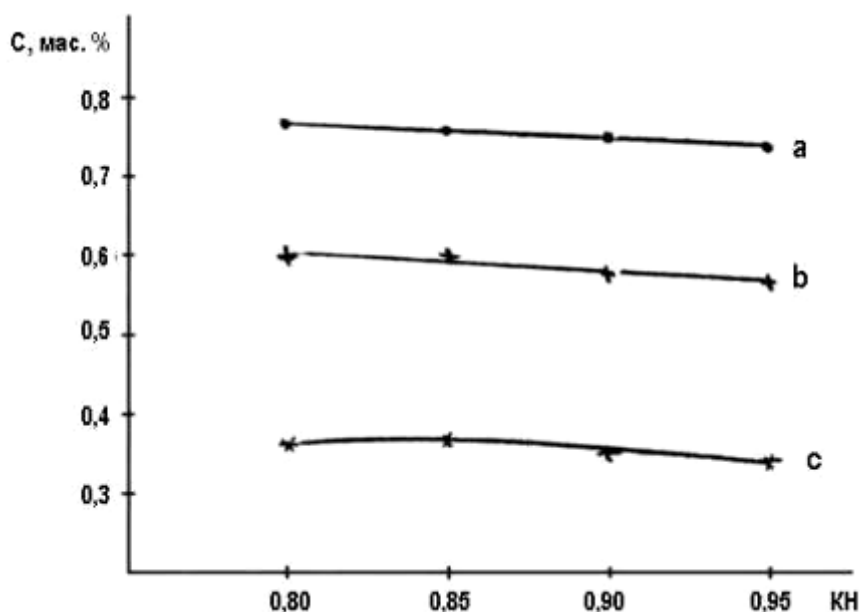


Рис. 3.7. Залежність вмісту барвних оксидів (C) від коефіцієнту насичення клінкеру (КН) із бінарних сировинних сумішей ММС-1 з каолінами KB-3 (a), KC-1 (b), KССК (c)

Проведені у відповідності з ДСТУ Б В.2.7 – 46:2010 розрахунки фазового складу досліджуваного клінкеру свідчать, що при аналогічному якісному складі кристалічних утворень вони суттєво відрізняються їх кількісним вмістом і співвідношенням (рис. 3.9). Так при варіюванні КН від 0,80 до 0,95 прогнозується зростання C_3S від 30,25 до 58,98 або у 2 рази та

зменшення C_2S з 34,23 до 7,85 або більше ніж у 4 рази. Зміни утворення C_3A і C_4AF вірогідні у меншому ступені: від 33,02 до 30,67 або на 7,11%, і з 1,95 до 1,88 або на 3,59%.

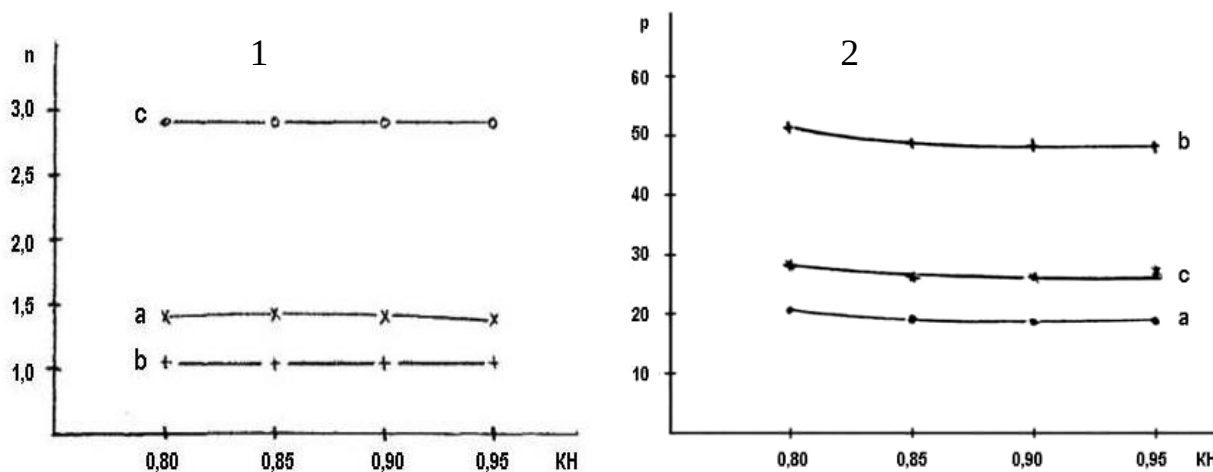


Рис. 3.8. Залежність кремнеземного (n(1)) та глиноземного модулів (p(2)) від коефіцієнту насичення клінкеру (KH) із бінарних сировинних сумішей з каолінами KB-3 (a), KS-1 (b), KSSK (c)

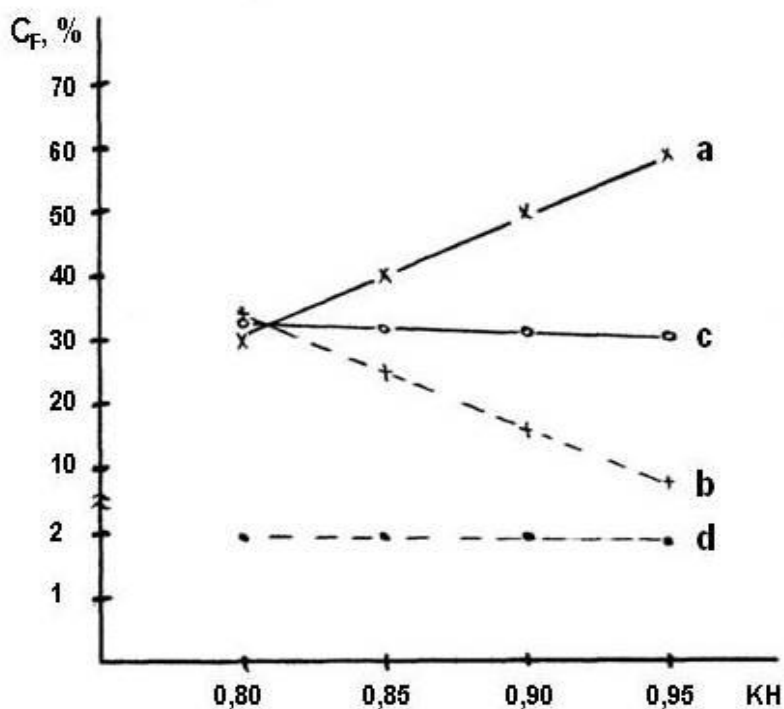


Рис. 3.9. Залежність концентрації кристалічних фаз клінкеру з застосуванням KB – 3 від коефіцієнту насичення; C_3S (a), C_2S (b), C_3A (c), C_4AF (d)

3.2.2.1. Коригування складів 2-х компонентних сумішей для підвищення білизни цементу

При застосуванні у суміші з ММС-1 каоліну КС-1 (табл. 3.5) концентрація барвних оксидів зменшується до рівня 0,57 – 0,60 мас.% (рис.3.7). При цьому також має місце невідповідність рекомендованим показникам кремнеземного і глиноземного модулів (рис. 3.8).

Таблиця 3.5.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да ММС-1	Каолін КС-1	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Сума Σ	КН	п	р
E132	76,26	23,74	0,30	0,30	0,60	0,80	1,15	51,17
E133	76,96	23,04	0,31	0,29	0,60	0,85	1,14	48,42
E134	77,62	22,38	0,30	0,28	0,58	0,90	1,14	48,93
E134	78,25	21,75	0,30	0,27	0,57	0,95	1,13	47,93

При порівнянні фазового складу клінкеру із застосуванням КС-1 (табл. 3.10) з пробою, що містить каолін КВ-3, можна відзначити певні відмінності. Так, при однаковій кінетиці змін кількості новоутворень C_3S і C_2S у вказаному інтервалі варіювання коефіцієнту насичення їх вірогідна кількість при застосуванні КС-1 відносно менша (27,4-53,8 проти 30,3-59,0 та 31,0-6,2 проти 34,2-7,9 %). Прогнозна кількість новоутворень C_3A у випадку застосування КС-1 зростає до рівня 39,7-37,2 проти 33,0-30,7 %, а C_4AF зменшується понад у 2 рази (0,91 проти 1,95-1,88 %).

При сполученні новгород-северської крейди з незбагаченим каоліном КССК досягається суттєве зменшення концентрації барвних оксидів до рівня 0,34-0,37 мас.% (табл. 3.6), що вказує на можливість подальшого підвищення білизни. При цьому показники кремнеземного модулю n відповідають рекомендованим: 2,73-2,81 (рис.3.8). Показники глиноземного модулю p змінюються незначно і становлять 28,21-27,18.

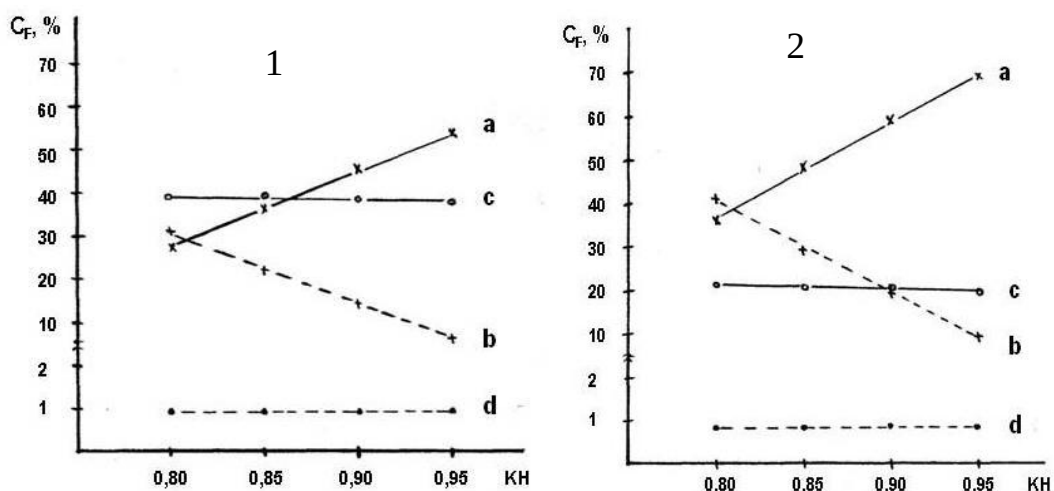


Рис. 3.10. Залежність концентрації кристалічних фаз клінкеру з застосуванням КС-1(1) та КССК(2) від коефіцієнту насичення; C_3S (a), C_2S (b), C_3A (c), C_4AF (d)

Таблиця 3.6.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да ММС-1	Каолін КССК	Fe_2O_3	TiO_2	Сума Σ	КН	n	p
E147	78,80	21,20	0,29	0,07	0,36	0,80	2,81	28,21
E148	79,63	20,37	0,30	0,07	0,37	0,85	2,78	26,63
E149	80,40	19,60	0,29	0,06	0,35	0,90	2,74	26,93
E150	81,12	18,88	0,28	0,06	0,34	0,95	2,73	27,18

За фазовим складом клінкер із застосуванням каоліну КССК у порівнянні з пробами, що містять КВ-3 і КС-1, характеризується відносно більшою прогновною кількістю новоутворень C_3S і C_2S та суттєво меншою кількістю C_3A . Вірогідний вміст новоутворень C_4AF менший при порівнянні із випадком застосування КВ-3 і КС-1 та становить 0,88 – 0,85 проти відповідно 1,88-1,95 та 0,91 мас. % (рис. 3.11 – 312).

Графічний аналіз розрахункових показників клінкеру з дослідних двокомпонентних сумішей на основі новгород-сіверської крейди ММС-1 свідчить про їх залежність від різновидів каоліну як глинистого компоненту.

Очевидно, що найменша концентрація барвних оксидів і відповідно найбільша білизна досягається при застосуванні каоліну КССК. При цьому спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та концентрацією барвних оксидів із мінімізацією якої при збільшенні заданого числа КН від 0,80 до 0,95.

При застосуванні каоліну КС-1 клінкер характеризується відносно найбільшими (серед досліджуваних складів бінарних сумішей) числами глиноземного модулю, а при застосуванні КВ-3 – найменшими.

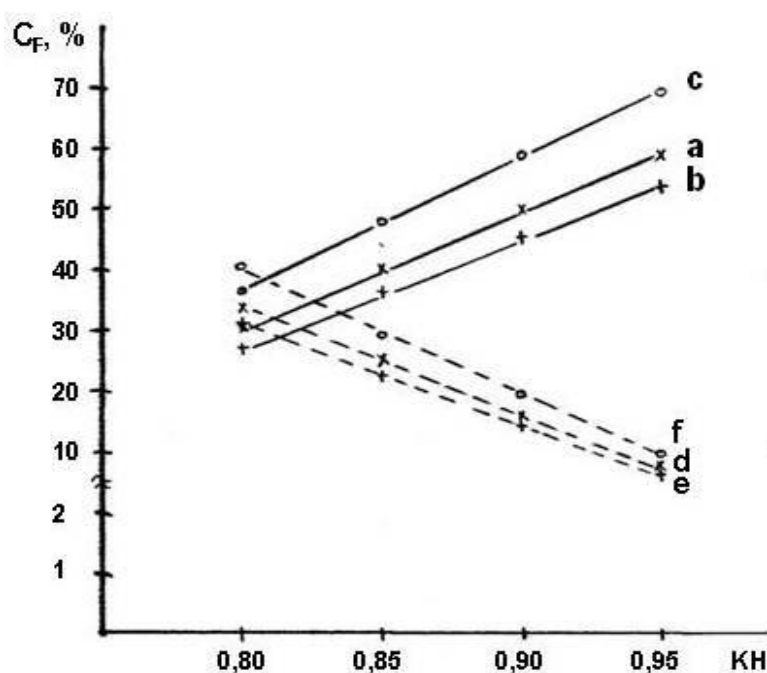


Рис. 3.11 Залежність прогнозного утворення C_3S і C_2S від різновидів каоліну в бінарних системах на основі волчеярівської крейди: C_3S – КВ -3(а), C_3S – КС – 1(б), C_3S - КССК(в), C_2S – КВ – 3(д), C_2S – КС-1(е), C_2S - КССК(ф).

Спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та глиноземного модулю, з деяким зменшенням якого при збільшенні заданого числа КН від 0,80 до 0,95.

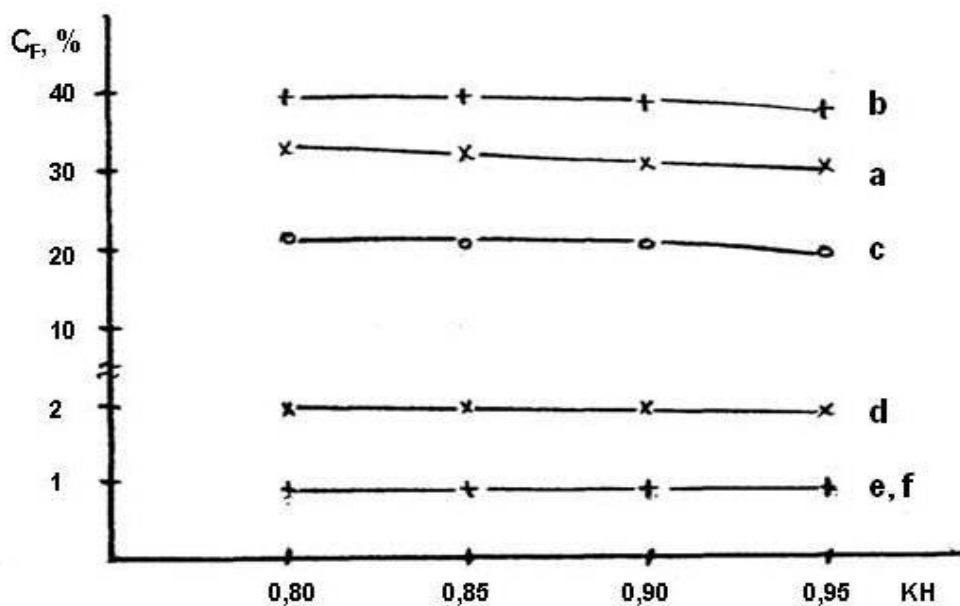


Рис. 3.12 Залежність прогнозного утворення C_3A і C_4AF від різновидів каоліну в бінарних системах на основі волчярівської крейди: $C_3A - KB-3$ (a), $C_3A - KC-1$ (b), $C_3A - KCCK$ (c), $C_4AF - KB-3$ (d), $C_4AF - KC-1$, $KCCK$ (e, f).

3.3. Аналіз і характеристика трикомпонентних сумішей

3.3.1. Аналіз трикомпонентних сумішей на основі волчярівської крейди з застосуванням каоліну KB-3

Корегування складу при використанні 3-х компонентної суміші має забезпечити рекомендовані значення КН і n , зменшити вміст барвних оксидів, нівелювати відзначені вище недоліки бінарних композицій.

Склад 3-х компонентних сумішей визначали по заданим значенням коефіцієнту насичення КН та кремнеземного модулю n . При цьому числа КН варіювали в інтервалі 0,80 – 0,95 через 0,05 і числа n – в інтервалі 2,00 – 3,50 через 0,50.

Очевидно, що суміші на основі волчярівської крейди з володимирським каоліном і авдіївським кварцовим піском при вказаному варіюванні значень КН і n з відповідною зміною кількісного співвідношення сировинних компонентів характеризується вмістом 0,46 - 0,69 мас. % барвних оксидів (табл. 3.7).

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %			Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да ВЧ	Каолін КВ - 3	Пісок кварцовий Авдіївський	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Сума Σ	КН	п	р
E102	78,12	20,85	1,03	0,53	0,16	0,69	0,80	2,00	19,70
E103	78,69	17,58	3,73	0,48	0,14	0,62	0,80	2,50	18,42
E104	79,12	15,16	5,72	0,41	0,12	0,53	0,80	3,01	18,66
E105	79,44	13,30	7,26	0,39	0,11	0,50	0,80	3,50	17,36
E106	79,54	16,92	3,53	0,47	0,13	0,60	0,85	2,50	18,23
E107	79,99	14,57	5,45	0,41	0,11	0,52	0,85	3,00	18,10
E108	80,33	12,76	6,92	0,38	0,10	0,48	0,85	3,50	17,21
E106	79,54	16,92	3,53	0,47	0,13	0,60	0,85	2,50	18,23
E107	79,99	14,57	5,45	0,41	0,11	0,52	0,85	3,00	18,10
E108	80,33	12,76	6,92	0,38	0,10	0,48	0,85	3,50	17,21
E109	80,33	16,31	3,36	0,45	0,13	0,58	0,90	2,50	18,44
E110	80,79	14,02	5,19	0,40	0,11	0,51	0,90	3,00	17,95
E111	81,14	12,26	6,60	0,37	0,10	0,47	0,90	3,50	17,05
E112	81,07	15,74	3,19	0,43	0,12	0,55	0,95	2,50	18,70
E113	81,54	13,50	4,96	0,40	0,11	0,51	0,95	3,00	17,37
E114	81,90	11,79	6,31	0,37	0,09	0,46	0,95	3,49	16,54

При цьому мінімуму їх концентрації та, відповідно, більшій білизні клінкеру при всіх значеннях коефіцієнту насичення відповідають числа кремнеземного модулю на рівні 3,5 і глиноземного модулю на рівні 16,54 - 17,4 (рис. 3.13, 3.14).

При КН=0,80 суміші характеризуються вмістом барвних оксидів на рівні 0,50-0,69 мас.%, при цьому їх концентрація зменшується із збільшенням кремнеземного і зменшенням глиноземного модулю з 19,70 до 17,36 або на 11,9 %.

При КН=0,95 суміші характеризуються вмістом барвних оксидів на рівні 0,46-0,55 мас.%, при цьому їх концентрація зменшується із збільшенням кремнеземного і зменшенням глиноземного модулю з 18,7 до 16,54 або на 11,6 %.

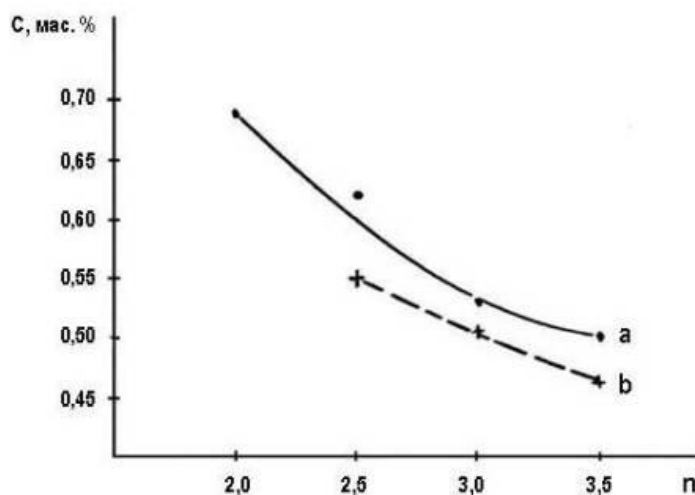


Рис. 3.13. Залежність вмісту барвних оксидів (С) від кремнеземного модулю (n) клінкеру ЄЦЗ при коефіцієнті насичення $KN=0,80$ (a) і $KN=0,95$ (b)

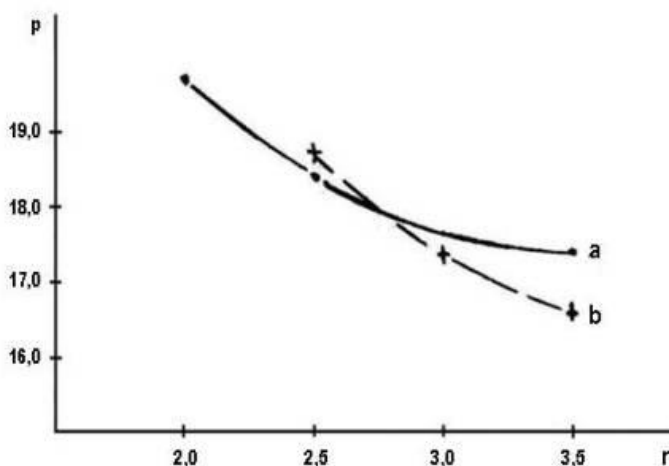


Рис. 3.14. Залежність глиноземного модулю (p) від кремнеземного модулю n клінкеру ЄЦЗ при коефіцієнті насичення $KN=0,80$ (a) і $KN=0,95$ (b)

Клінкер з досліджуваних 3-х компонентних сировинних сумішей при варіюванні коефіцієнту насичення KN від 0,8 до 0,95 характеризується мінімальним вмістом барвних оксидів 0,46 – 0,50 мас.% при кремнеземному модулі $n = 3,5$ і глиноземному модулі на рівні $p = 16,54 – 17,4$. При цьому відзначаються суттєві відмінності у розрахунковому фазовому складі: прогнозується значне зростання вмісту C_3S (з 38,1 до 73,1 мас.%) та зменшення вмісту C_2S (з 43,1 до 9,7 мас.%). Прогнозний вміст C_3A і C_4AF знаходиться на приблизно однаковому рівні: відповідно 15,6 – 17,3 і 1,12-1,19 мас.% (рис. 3.15).

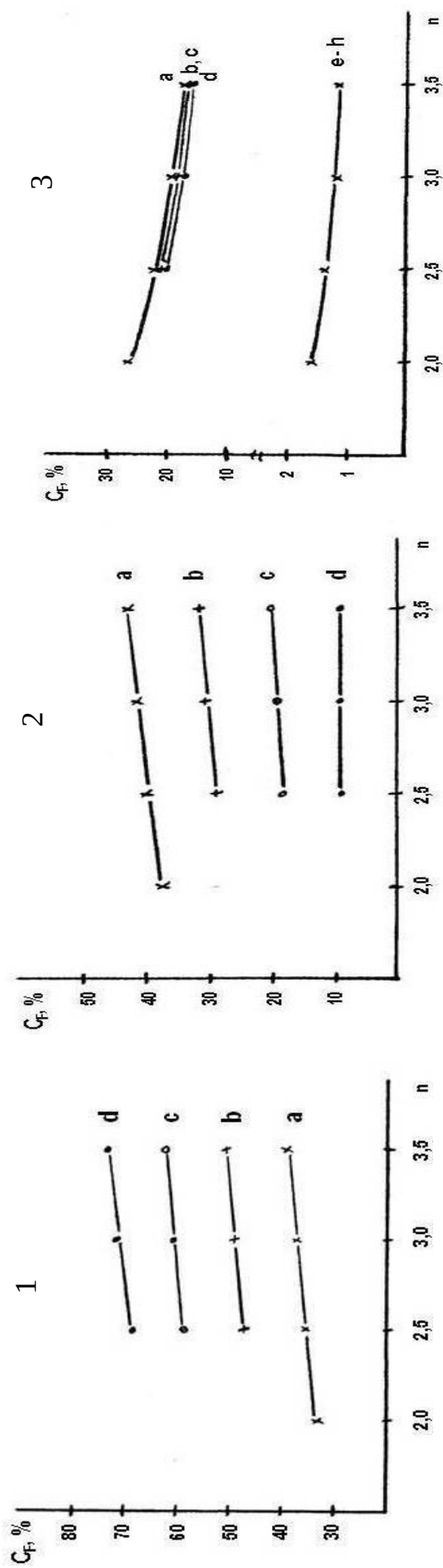


Рис. 3.15. Залежність утворення $C_3S(1)$, $C_2S(2)$, C_3A та $C_4AF(3)$ від кремнеземного модуля клінкеру при $KN\ 0,80(a)$, $0,85(b)$, $0,90(c)$, $0,95(d)$, $KN\ 0,80(e)$, $0,85(f)$, $0,90(g)$, $0,95(h)$.

Крім того, можна відзначити певні відмінності у кінетиці вказаних кристалоутворень при варіюванні KH , n , p . Очевидно, що при $KH = 0,95$ інтенсивність вказаних змін кристалоутворень у порівнянні з $KH = 0,80$ по приросту C_3S збільшується з 6,7 до 14,1%, а у C_2S з 6,6 до 14,0%, а інтенсивність збільшення C_3A становить 24,3% проти 35,5%, щодо змін в інтенсивності утворенні C_4AF , то вони становлять 14,5% проти 26,1%.

Графічний аналіз розрахункових показників клінкеру з дослідних трикомпонентних сумішей на основі волчярівської крейди свідчить про їх залежність від кількісного співвідношення компонентів. При цьому з наведених вище даних щодо складів очевидно, що:

- при кожному фіксованому заданому значенні коефіцієнту насичення і варіації числа кремнеземного модулю від 2,0 до 3,5 у визначених вихідних складах суттєво зменшується концентрація каоліну і зростає концентрація кварцового піску;

- при збільшенні числа фіксованого заданого значення коефіцієнту насичення від 0,80 до 3,5 у визначених вихідних складах чисельні рівні концентрації крейди зростають, каоліну і кварцового піску – зменшуються.

Із зміною співвідношення компонентів вихідної суміші при варіюванні числа коефіцієнту насичення та кремнеземного модулю суттєво змінюється концентрація барвних оксидів у клінкері та відповідно його білизна. Найменша концентрації барвних оксидів на рівні 0,46-0,51 % досягається при значеннях $KH=0,90-0,95$ і $n=3,0-3,5$.

Відзначається, що із збільшенням кремнеземного модуля зменшується глиноземний модуль p . Для $KH = 0,80$ при збільшенні n від 2,0 до 3,5 числа глиноземного модуля зменшується з 19,70 до 17,36 або на 11,9 %, для $KH = 0,95$ при збільшенні n від 2,5 до 3,5 - з 18,70 до 16,54 або на 11,6 %.

3.3.2. Аналіз трикомпонентних сумішей на основі волчегорівської крейди з застосуванням гідроксиду алюмінію

Наступним об'єктом дослідження стали суміші із застосуванням гідроксиду алюмінію типу ГД-00 як глиноземвмісного компонента (табл. 3.8).

Таблиця 3.8.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %			Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да ВЧ	Гідроксид алюмінію ГД-00	Пісок кварцовий Старко	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Сума Σ	КН	n	p
259	77,65	10,14	12,21	0,12	-	0,12	0,80	2,00	90,08
260	78,31	8,60	13,09	0,11	--	0,11	0,80	2,50	83,45
261	78,79	4,76	13,75	0,11	-	0,11	0,80	3,00	72,45
262	79,17	6,57	14,26	0,11	-	0,11	0,80	3,49	64,00
262a	78.47	9.79	11.74	0.11	-	0.11	0,85	2,00	95.27
262в	79.16	8.28	12.56	0.12	-	0.12	0,85	2,50	73.92
262с	79.67	7.17	13.17	0.11	-	0.11	0,85	3,00	70.09
262d	80.06	6.31	13.64	0.11	-	0.11	0,85	3,50	61.82
262i	79.17	9.35	11.48	0.12	-	0.12	0,90	2,00	67.67
262f	79.87	7.87	12.26	0.11	-	0.11	0,90	2,50	57.20
262g	80.39	6.77	12.84	0.11	-	0.11	0,90	3,00	52.93
262k	80.79	5.93	13.28	0.12	-	0.12	0,90	3,50	46.64
263	79,96	9,16	10,88	0,11	-	0,11	0,95	2,00	90,00
264	80,69	7,71	11,60	0,12	-	0,12	0,95	2,50	69,50
265	81,23	6,65	12,13	0,11	-	0,11	0,95	3,00	65,55
266	81,64	5,83	12,53	0,13	-	0,13	0,95	3,49	48,85

Встановлено, що у випадку сумішей на основі волчегорівської крейди необхідний кількісний вміст ГД-00 в сировинній суміші залежить від заданих параметрів клінкеру (рис. 3.16). Так, при КН=0,80 в інтервалі змін кремнеземного модулю від 2,0 до 3,5 вміст ГД-00 змінюється від 10,1 до 6,6 мас. %, а при КН=0,95 - від 9,2 до 5,8 мас. %,.

При варіюванні значень КН і n з відповідною зміною кількісного співвідношення сировинних компонентів розрахунковий хімічний склад

клінкеру загалом характеризується вмістом барвних оксидів на рівні 0,11 - 0,13 мас. % .

Досліджувані суміші в залежності від значення коефіцієнту насичення клінкеру суттєво відрізняються за числами глиноземного модулю (рис. 3.17). Так, при $KH=0,80$ при варіюванні кремнеземного модулю від 2,0 до 3,5 зменшується від 90,08 до 64,00 або на 29,0 %. При $KH=0,95$ вміст барвних оксидів знаходиться на рівні 0,11 – 0,13 мас.%, а при збільшенні кремнеземного модуля глиноземний зменшується з 90,00 до 48,85 або на 45,72%.

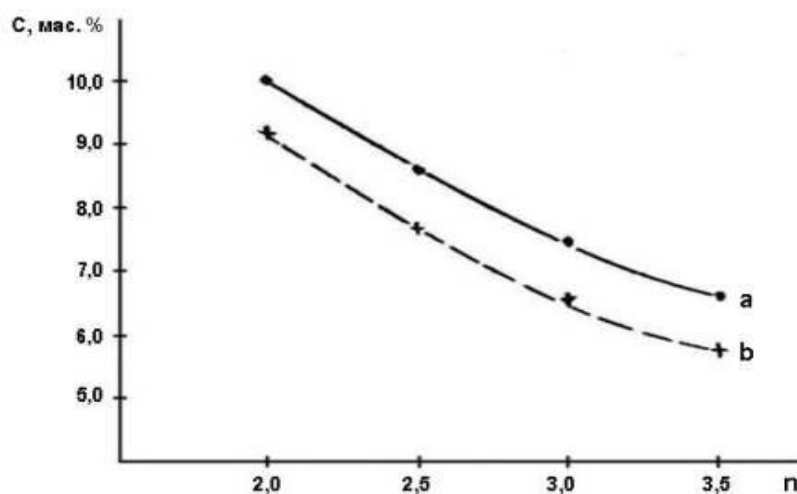


Рис. 3.16. Залежність вмісту гідроксиду алюмінію (C) від коефіцієнту насичення (KH) клінкеру при коефіцієнті насичення $KH=0,80$ (а) і $KH=0,95$ (б).

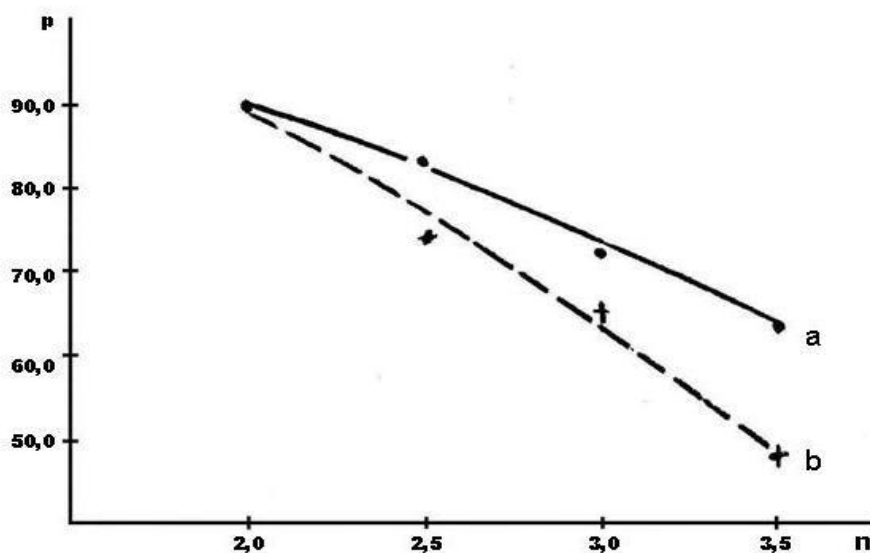


Рис. 3.17. Залежність глиноземного модулю (р) від кремнеземного модуля (n) клінкеру при коефіцієнті насичення $KH=0,80$ (а) і $KH=0,95$ (б)

Клінкер з досліджуваних 3-х компонентних сировинних сумішей при варіюванні коефіцієнту насичення КН від 0,80 до 0,95 характеризується низьким вмістом барвних оксидів на рівні 0,11 – 0,13 мас.% при кремнеземному модулі $n = 3,5$ і глиноземному модулі в інтервалі $p = 64,00 - 48,85$. При цьому відзначаються суттєві відмінності у розрахунковому фазовому складі: прогнозується зростання вмісту C_3S (з 37,97 до 73,00 мас.%) та зменшення вмісту C_2S (з 42,97 до 9,72 мас.%). Прогнозний вміст C_3A і C_4AF знаходиться на приблизно однаковому рівні: 18,47 – 16,61 і 0,33 – 0,40 мас.% відповідно (рис. 3.18).

Крім того, можна також відзначити певні відмінності у кінетиці вказаних кристалоутворень при варіюванні КН, n , p . Очевидно, що при КН = 0,95 у порівнянні з КН = 0,80 інтенсивність кількісних змін кристалоутворень по приросту C_3S зменшується до 12,83 проти 14,23 %, по C_2S - до 12,89 проти 14,22%, а інтенсивність кількісного зменшення C_3A і C_4AF є незначною.

Аналіз розрахункових показників клінкеру з дослідних трикомпонентних сумішей свідчить про їх залежність від концентрації гідроксиду алюмінію. Спостерігається обернено пропорційна залежність між числами кремнеземного модулю n та концентрацією ГД-00: при збільшенні заданого числа n від 2,0 до 3,5 необхідний вміст гідроксиду алюмінію зменшується з 10,14 до 6,57 мас. % для КН=0,80 і з 9,16 до 5,83 мас.% для КН=0,95. Відповідно з цим із збільшенням кремнеземного зменшується глиноземний модуль p : при збільшенні n від 2,0 до 3,5 значення p зменшуються з 90,08 до 64,00 для КН=0,80 та з 90,00 до 48,85 для КН=0,95.

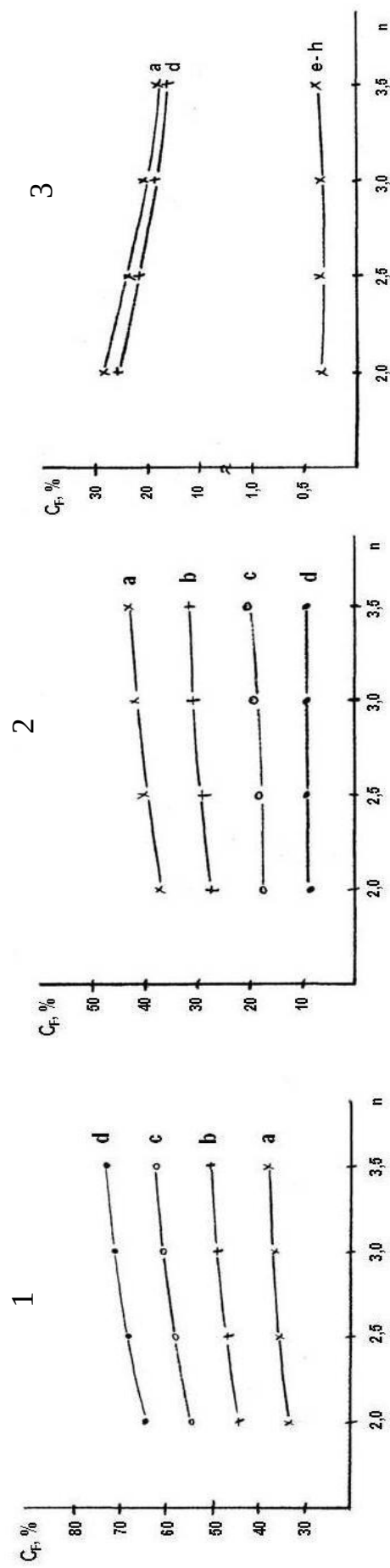


Рис. 3.18. Залежність утворення $C_3S(1)$, $C_2S(2)$, C_3A та $C_4AF(3)$ від кремнеземного модуля клінкеру при КН 0,80(a), 0,85(b), 0,90(c), 0,95(d) - КН 0,80(e), 0,85(f), 0,90(g), 0,95(h).

3.3.3. Трикомпонентні суміші на основі новгород-сіверської крейди

Склад 3-компонентних сумішей на основі новгород – сіверської крейди також визначали по заданим значенням коефіцієнту насичення КН та кремнеземного модулю n . При цьому числа КН варіювали в інтервалі 0,80 – 0,95 через 0,05 і числа n – в інтервалі 2,00 – 3,50 через 0,50 (табл.3.9).

Таблиця 3.9.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %			Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крейда ММС-1	Каолін КС - 1	Пісок Старко	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Сума Σ	КН	n	p
E151	77,83	15,70	6,47	0,27	0,20	0,47	0,80	2,00	39,44
E152	78,38	12,87	8,75	0,24	0,16	0,40	0,80	2,50	37,67
E153	78,79	10,78	10,44	0,26	0,14	0,40	0,80	3,00	30,04
E154	79,10	9,16	11,74	0,25	0,12	0,37	0,80	3,50	27,56
E155	78,65	15,04	6,32	0,27	0,19	0,46	0,85	2,00	38,22
E156	79,23	12,27	8,50	0,25	0,15	0,40	0,85	2,50	34,96
E157	79,66	10,22	10,12	0,25	0,13	0,38	0,85	3,00	30,28
E158	79,99	8,65	11,36	0,25	0,11	0,36	0,85	3,50	26,60
E159	79,41	14,42	6,17	0,26	0,18	0,44	0,90	2,00	38,54
E160	80,02	11,71	8,28	0,25	0,15	0,40	0,90	2,50	33,88
E161	80,47	9,71	9,82	0,23	0,12	0,35	0,90	3,00	31,83
E162	80,81	8,19	11,01	0,25	0,10	0,35	0,90	3,50	25,68
E163	80,13	13,83	6,04	0,26	0,17	0,43	0,95	2,00	37,50
E164	80,75	11,18	8,06	0,25	0,14	0,39	0,95	2,50	32,84
E165	81,22	9,24	9,55	0,23	0,12	0,35	0,95	3,00	30,83
E166	81,57	7,75	10,68	0,25	0,10	0,35	0,95	3,49	24,88

3.3.3.1. Аналіз трикомпонентні суміші на основі новгород-северської крейди з застосуванням каоліну КС-1

Аналіз розрахункових показників клінкеру з дослідних трикомпонентних сумішей свідчить про їх залежність від концентрації каоліну КС-1 (рис. 3.19). Спостерігається обернено пропорційна залежність між числами кремнеземного модулю n та концентрацією КС-1: при збільшенні заданого числа n від 2,0 до 3,5 необхідний вміст каоліну зменшується з 15,7 до 9,2 мас. % для КН=0,80 і з

13,8 до 7,8 мас. % для $KH=0,95$. Відповідно з цим із збільшенням кремнеземного зменшується глиноземний модуль p : при збільшенні n від 2,0 до 3,5 значення p зменшуються з 39,4 до 27,6 для $KH=0,80$ та з 32,5 до 24,9 для $KH=0,95$.

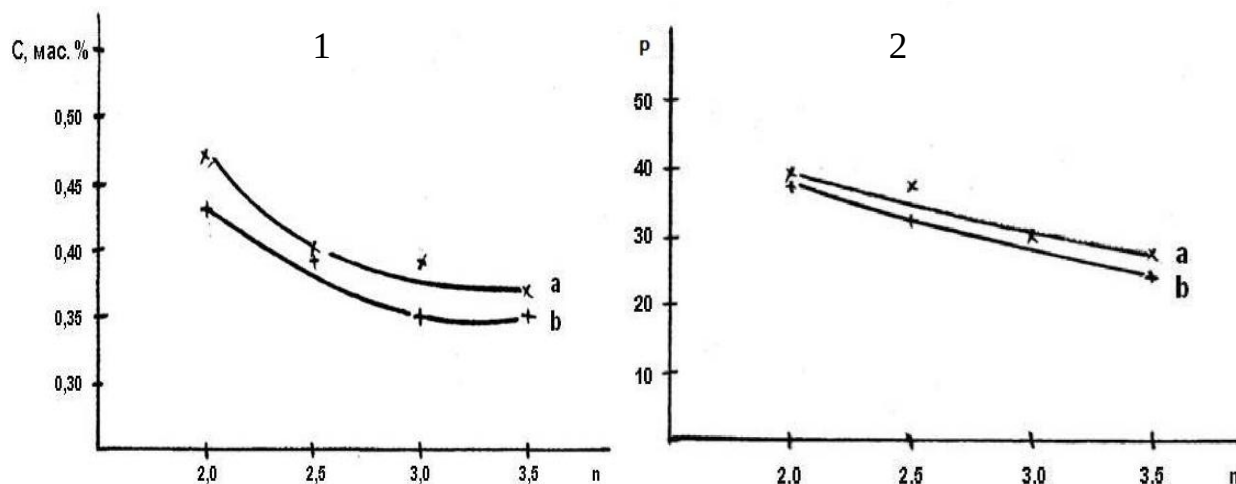


Рис. 3.19. Залежність концентрації барвних оксидів (1) та глиноземного модулю (2) від кремнеземного модулю клінкеру для $KH=0,80$ (a) і $KH=0,95$ (b)

При вказаному варіюванні значень KH і n з відповідною зміною кількісного співвідношення сировинних компонентів в суміші з застосуванням каоліну КС-1 розрахунковий хімічний склад клінкеру загалом характеризується вмістом барвних оксидів $Fe_2O_3 + TiO_2$ на рівні 0,35 - 0,47 мас. %.

При $KH=0,80$ суміші характеризуються вмістом барвних оксидів на рівні 0,37-0,47 мас.%, при цьому із збільшенням кремнеземного модуля до 3,5 глиноземний модуль зменшується з 39,4 до 27,6 або на 30,1 %. При $KH=0,95$ суміші характеризуються вмістом барвних оксидів на рівні 0,35-0,43 мас.%, при цьому із збільшенням кремнеземного модуля має місце зменшення глиноземного модуля з 37,5 до 24,9 або на 33,6 %.

Проведені у відповідності з ДСТУ Б В.2.7 – 46:2010 розрахунки фазового складу досліджуваного клінкеру свідчать, що при аналогічному якісному складі кристалічних утворень вони суттєво відрізняються їх кількісним вмістом і співвідношенням (рис. 3.20, 3.21). При коефіцієнті насичення $KH = 0,80$ із збільшенням кремнеземного модуля від 2,0 до 3,5 та

зменшенням глиноземного модуля p з 39,4 до 27,6 прогнозується зростання кількості C_3S від 33,26 до 37,95 або на 14,19%, C_2S від 37,63 до 42,94 або на 14,22%, зменшення кількості C_3A від 27,76 до 17,83 або на 35,77%, C_4AF від 0,82 до 0,76 або на 7,31%. При $КН = 0,95$ прогнозується зростання кількості C_3S від 64,70 до 73,00 або на 12,83%, C_2S від 8,61 до 9,72 або на 12,89%, зменшення кількості C_3A від 25,4 до 16,06 або на 36,77%, кількість C_4AF на рівні 0,79 – 0,76 %.

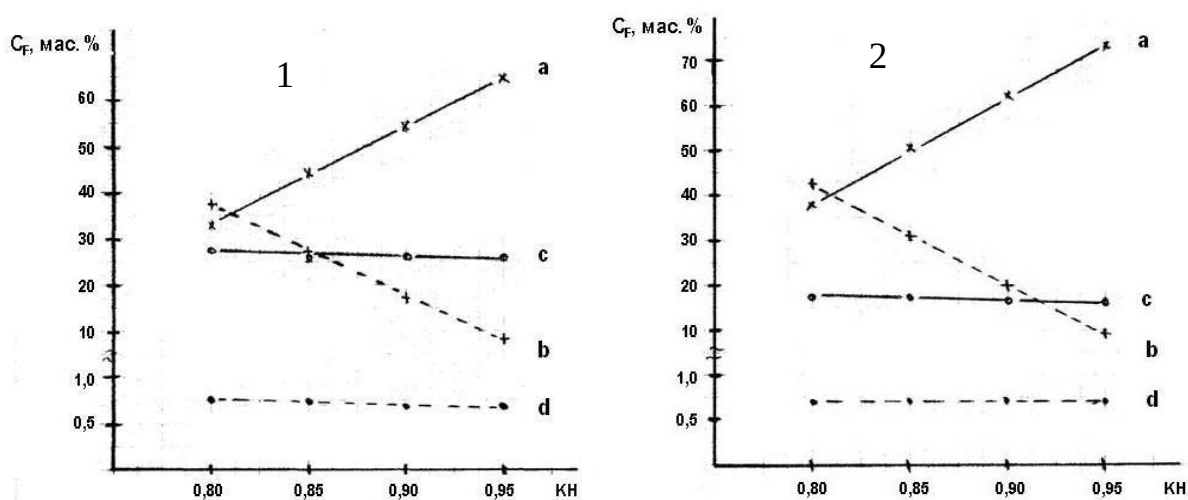


Рис. 3.20. Залежність кристалічних фазоутворень $C_3S(a)$, $C_2S(b)$, $C_3A(c)$, $C_4AF(d)$ від коефіцієнту насичення клінкеру при $n = 2,0(1)$, $n = 3,5(2)$.

Таким чином клінкер з досліджуваних 3-х компонентних сировинних сумішей при варіюванні коефіцієнту насичення $КН$ від 0,8 до 0,95 характеризується незмінним вмістом барвних оксидів на рівні 0,35 – 0,37 мас.% при кремнеземному модулі $n = 3,5$ і глиноземному модулі в інтервалі $p = 27,56$ – 24,88. При цьому відзначаються суттєві відмінності у розрахунковому фазовому складі: прогнозується зростання вмісту C_3S (з 37,95 до 73,00 мас.%) та зменшення вмісту C_2S (з 42,94 до 9,72 мас.%). Прогнозний вміст C_3A і C_4AF знаходиться на приблизно однаковому рівні: 17,83 – 16,06 і 0,37 – 0,35 мас.% відповідно.

Крім того, можна також відзначити певні відмінності у кінетиці вказаних

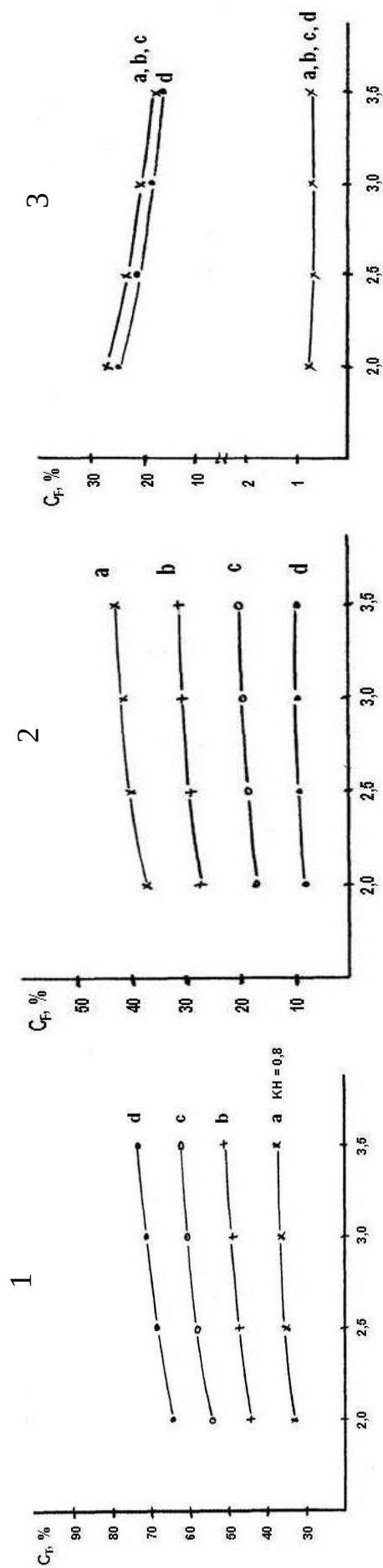


Рис. 3.21. Залежність утворення $C_3S(1)$, $C_2S(2)$, C_3A та $C_4AF(3)$ від кремнеземного модуля клінкеру при КН 0,80(a), 0,85(b), 0,90(c), 0,95(d) - КН 0,80(e), 0,85(f), 0,90(g), 0,95(h).

кристалоутворень при варіюванні КН, n , p . Очевидно, що при КН = 0,95 у порівнянні з КН = 0,80 інтенсивність кількісних змін кристалоутворень по приросту C_3S зменшується 14,19 до 12,83%, по C_2S - з 14,22 до 12,89%, а інтенсивність кількісного зменшення C_3A становить 35,77 проти 36,77%, інтенсивність кількісних змін утворення C_4AF , то залишилась незмінною.

3.3.3.2. Аналіз трикомпонентних сумішей на основі новгород-сіверської крейди з застосуванням гідроксиду алюмінію

Склад 3-компонентних сумішей з застосуванням гідроксиду алюмінію також визначали по заданим значенням коефіцієнту насичення КН та кремнеземного модулю n . При цьому числа КН варіювали в інтервалі 0,80 – 0,95 через 0,05 і числа n – в інтервалі 2,00 – 3,50 через 0,50 (табл. 3.10).

Таблиця 3.10.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %			Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да ММС-1	Гідроксид алюмінію ГД-00	Пісок кварцовий Старко	Fe_2O_3	TiO_2	Сума Σ	КН	n	p
267	77,14	8,91	13,94	0,21	-	0,21	0,80	2,00	51,10
268	77,81	7,32	14,86	0,21	-	0,21	0,80	2,50	43,24
269	78,31	6,14	15,55	0,21	-	0,21	0,80	3,00	37,48
270	78,69	5,23	16,08	0,20	-	0,20	0,80	3,50	34,70
271	77,98	8,54	13,48	0,20	-	0,20	0,85	2,00	52,05
272	78,68	6,98	14,34	0,21	-	0,21	0,85	2,50	41,86
273	79,20	5,83	14,97	0,21	-	0,21	0,85	2,99	36,24
274	79,60	4,94	15,46	0,20	-	0,20	0,85	3,50	33,45
275	78,76	8,19	13,04	0,20	-	0,20	0,90	2,00	50,50
276	79,49	6,67	13,85	0,21	-	0,21	0,90	2,50	40,52
277	80,02	5,54	14,44	0,20	-	0,20	0,90	3,00	36,80
278	80,43	4,67	14,90	0,20	-	0,20	0,90	3,50	32,40
279	79,50	7,87	12,64	0,20	-	0,20	0,95	2,00	49,10
280	80,24	6,37	13,39	0,21	-	0,21	0,95	2,50	39,33
281	80,79	5,27	13,94	0,21	-	0,21	0,95	2,99	33,95
282	81,21	4,43	14,37	0,21	-	0,21	0,95	3,49	29,86

Аналіз розрахункових показників клінкеру з дослідних сумішей свідчить про їх залежність від концентрації гідроксиду алюмінію (рис. 3.22). Спостерігається обернено пропорційна залежність між числами кремнеземного модулю n та концентрацією ГД-00: при збільшенні заданого числа n від 2,0 до 3,5 необхідний вміст гідроксиду алюмінію зменшується з 8,9 до 5,2 мас. % для $KH=0,80$ і з 7,9 до 4,4 мас. % для $KH=0,95$. Відповідно з цим із збільшенням кремнеземного зменшується глиноземний модуль p : при збільшенні n від 2,0 до 3,5 значення p зменшуються з 51,1 до 34,7 для $KH=0,80$ та з 49,1 до 29,9 для $KH=0,95$.

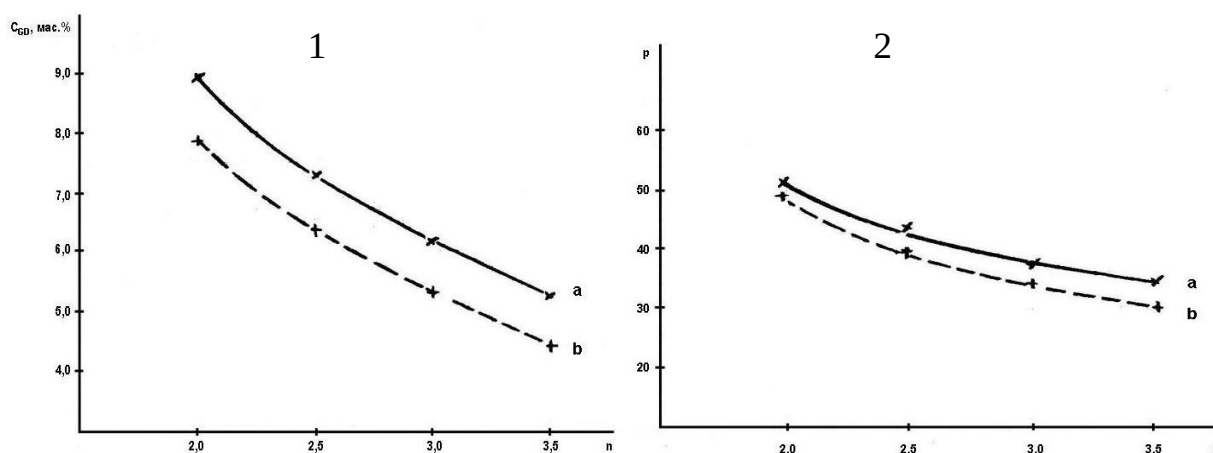


Рис. 3.22. Залежність концентрації ГД-00 ($C_{ГД}$) -1 та глиноземного p -2 від кремнеземного модулю клінкеру (n) для $KH=0,80$ (a) і $KH=0,95$ (b)

Клінкер з досліджуваних 3-компонентних сировинних сумішей при варіюванні коефіцієнту насичення KH від 0,8 до 0,95 характеризується незмінним вмістом барвних оксидів на рівні 0,20 – 0,21 мас.% при кремнеземному модулі $n = 3,5$ і глиноземному модулі в інтервалі $p = 34,70 - 29,86$.

При цьому відзначаються (рис. 3.23) 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 знаходиться на приблизно однаковому рівні 0,61 – 0,64 мас.%.

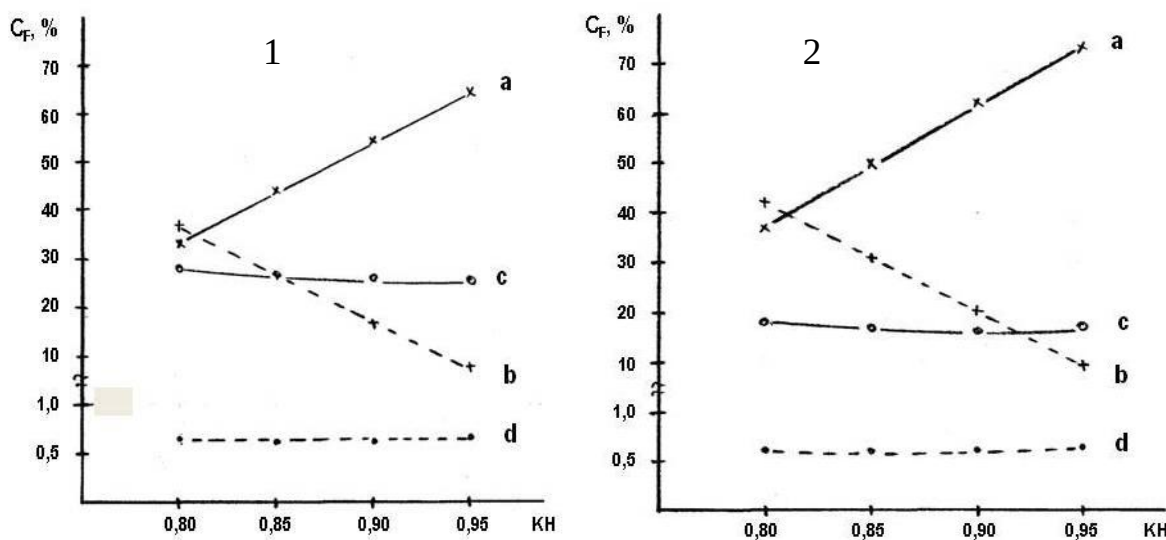


Рис. 3.23. Залежність кристалічних фазоутворень $C_3S(a)$, $C_2S(b)$, $C_3A(c)$, $C_4AF(d)$ від коефіцієнту насичення клінкеру при $n = 2,0$ (1) та $n = 3,5$ (2).

Крім того, можна також відзначити певні відмінності у кінетиці вказаних кристалоутворень при варіюванні KH , n , p . Очевидно, що при $KH = 0,95$ у порівнянні з $KH = 0,80$ інтенсивність кількісних змін кристалоутворень по приросту C_3S зменшується 14,19 до 12,83%, по C_2S - з 14,22 до 12,89%, а інтенсивність кількісного зменшення C_3A становить 35,72 проти 32,24%, інтенсивність кількісних змін утворення C_4AF , то залишилась незмінною.

Проведені у відповідності з ДСТУ Б В.2.7 – 46:2010 розрахунки фазового складу досліджуваного клінкеру свідчать, що при аналогічному якісному складі кристалічних утворень вони суттєво відрізняються їх кількісним вмістом і співвідношенням (рис. 3.24). При коефіцієнті насичення $KH = 0,80$ із збільшенням кремнеземного модулю від 2,0 до 3,5 та зменшенням глиноземного модуля p з 51,10 до 34,70 прогнозується зростання кількості C_3S від 33,26 до 37,98 або на 14,19%, C_2S від 37,63 до 42,98 або на 14,22%, зменшення кількості C_3A від 28,08 до 18,05 або на 35,72%, C_4AF від 0,64 до 0,61 або на 4,98%. При $KH = 0,95$ прогнозується зростання кількості C_3S від 64,70 до 73,00 або на 12,83%, C_2S від 8,61 до 9,72 або на 12,89%, зменшення кількості C_3A від 25,68 до 17,40 або на 32,24%, кількість C_4AF на рівні 0,61 – 0,64 %.

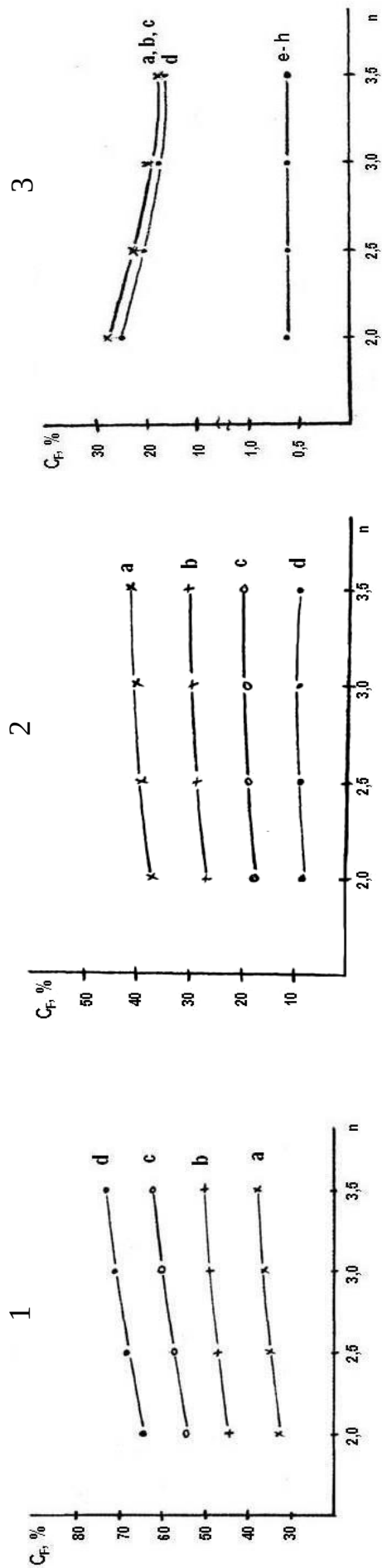


Рис. 3.24. Залежність утворення $C_3S(1)$, $C_2S(2)$, C_3A та $C_4AF(3)$ від кремнеземного модуля клінкеру при КН 0,80(a), 0,85(b), 0,90(c), 0,95(d) - КН 0,80(e), 0,85(f), 0,90(g), 0,95(h).

3.4. Аналіз сировинних сумішей на основі здолбунівської крейди

Аналіз складів 2-х компонентних сумішей на основі здолбунівської крейди також проводився при заданих значеннях коефіцієнту насичення КН в інтервалі від 0,80 до 0,95 із варіюванням через 0,05.

3.4.1. Бінарні суміші на основі сировини ПАТ «Волинь-Цемент»

Встановлено (табл. 3.11, рис. 3.25) що при заданих значеннях КН клінкер із сировинної суміші, отриманої при сполученні крейди (76,0-78,7 мас.%) та кривинської глини (21,3-24,0 мас.%), характеризується підвищеною концентрацією барвних оксидів (2.26 – 2.48 мас.%).

Таблиця 3.11.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да Зд	Глина Кривин	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Сума Σ	КН	n	p
Е 700	76,00	24,00	2,30	0,19	2,48	0.80	2,83	2,75
Е 701	76,97	23,03	2,22	0,18	2,40	0.85	2,83	2,75
Е 702	77,86	22,14	2,15	0,17	2,32	0.90	2,83	2,75
Е 703	78,69	21,31	2,09	0,17	2,26	0.95	2,82	2,75

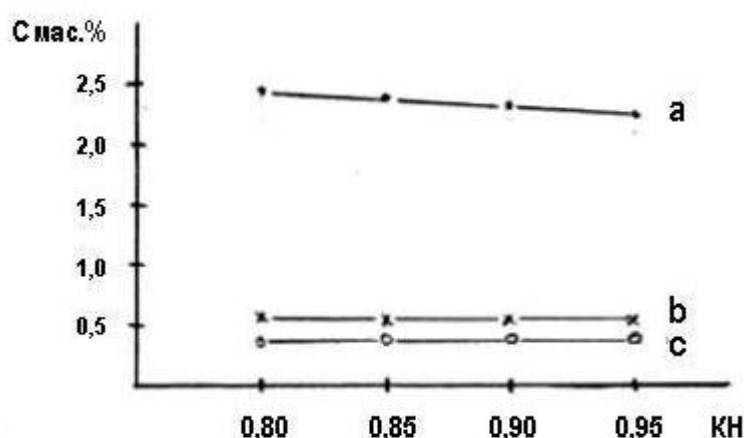


Рис. 3.25. Залежність вмісту барвних оксидів (С) від коефіцієнту насичення клінкеру (КН) із бінарних сировинних сумішей з глиною (а), каолінами КС-1 (b), КССК (с)

При вказаному варіюванні КН показники кремнеземного і глиноземного модулів змінюються незначно: $n=2,82-2,83$; $p=2,75$ (рис. 3.26).

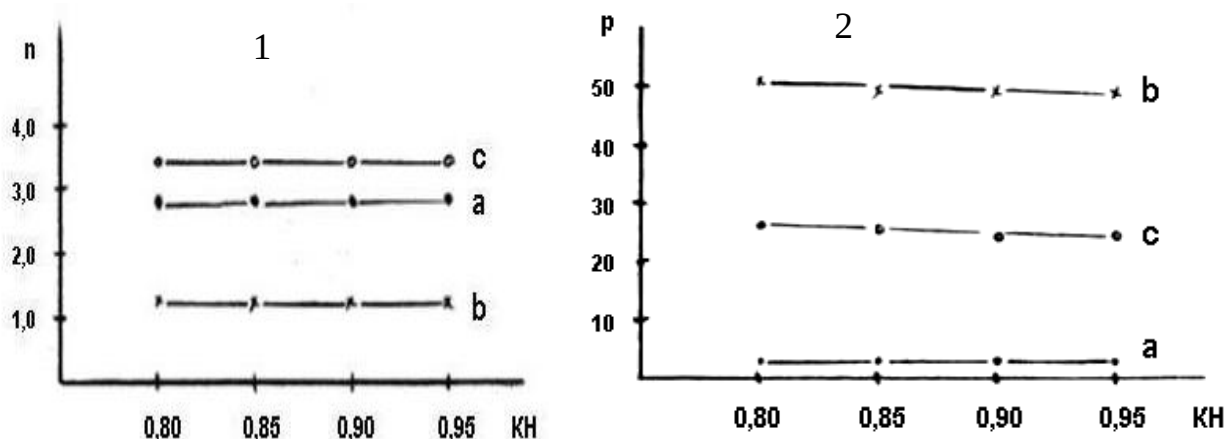


Рис. 3.26. Залежність кремнеземного ($n(1)$) та глиноземного модулів ($p(2)$) від коефіцієнту насичення клінкеру (КН) із бінарних сировинних сумішей з глиною (а), каолінами КС-1 (b), КССК (с)

Проведені у відповідності з ДСТУ Б В.2.7 – 46:2010 розрахунки фазового складу клінкеру свідчать, що при аналогічному якісному складі кристалічних утворень вони суттєво відрізняються їх кількісним вмістом і співвідношенням (рис. 3.27, 3.29).

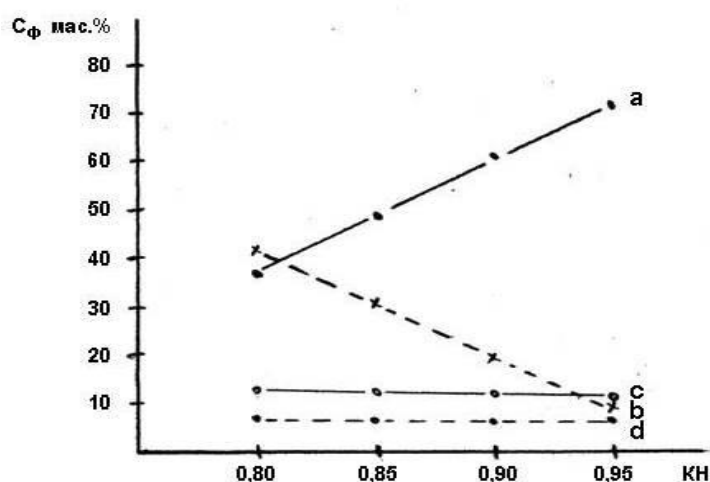


Рис. 3.27. Залежність концентрації кристалічних фаз клінкеру із суміші з застосуванням глини від коефіцієнту насичення; $C_3S(a)$, $C_2S(b)$, $C_3A(c)$, $C_4AF(d)$

Так при варіюванні КН від 0,80 до 0,95 прогнозується зростання C_3S від 37,04 до 71,32 % або у 1,9 рази та зменшення C_2S з 41,92 до 9,49 % або у 4,4 рази. Зміни утворення C_3A і C_4AF вірогідні у меншому ступені: від 12,85 до 11,67 % і з 7,0 до 6,35 %.

3.4.2. Корегування складів 2-х компонентних сумішей для підвищення білизни цементу

Застосування каоліну КС-1 у суміші із здолбунівською крейдою (табл. 3.12) у порівнянні з кривинською глиною дозволяє зменшити концентрацію барвних оксидів до рівня 0,57 – 0,60 мас.% (рис.3.25). При цьому має місце невідповідність кремнеземного і глиноземного модулів рекомендованим показникам (рис. 3.26).

Таблиця 3.12.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да Зд	Каолін КС-1	Fe_2O_3	TiO_2	Сума Σ	КН	n	p
Е 704	76,23	23,77	0,28	0,30	0,58	0.80	1,31	50,61
Е705	76,97	23,03	0,28	0,30	0,58	0.85	1,31	49,21
Е706	77,67	22,33	0,27	0,28	0,55	0.90	1,32	49,67
Е 707	78,33	21,67	0,27	0,27	0,54	0.95	1,32	48,48

Порівняння фазового складу клінкеру з КС-1 та проби із суміші, що містить кривинську глину, вказує на певні відмінності (рис. 3.28). Так, при приблизно однаковій кінетиці змін кількості новоутворень C_3S і C_2S у вказаному інтервалі варіювання коефіцієнту насичення їх вірогідна кількість при застосуванні КС-1 суттєво менша (28,9-56,8 проти 37,0-71,3 та 32,7-7,6 проти 41,9-9,5 %). Прогнозна кількість новоутворень C_3A у випадку застосування КС-1 значно зростає до рівня 37,1-34,2 проти 12,8-11,7 %, а C_4AF значно зменшується понад у 6 раз (0,82-0,85 проти 7,0-6,4 %).

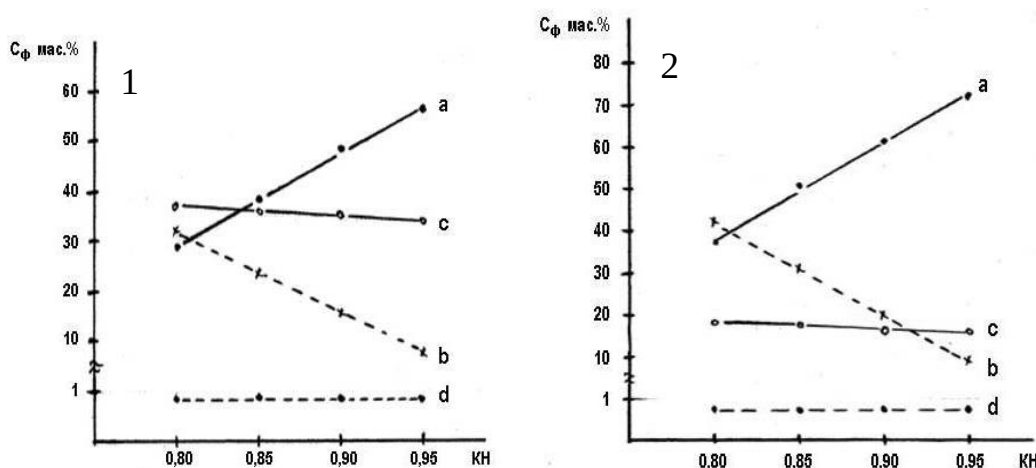


Рис. 3.28. Залежність концентрації кристалічних фаз клінкеру з застосуванням КС-1(1) та КССК(2) від коефіцієнту насичення; C_3S (a), C_2S (b), C_3A (c), C_4AF (d)

При сполученні здолбунівської крейди з незбагаченим каоліном КССК досягається суттєве зменшення концентрації барвних оксидів до рівня 0,32-0,33 мас.% (табл. 3.13), що вказує на можливість подальшого підвищення білизни. При цьому показники кремнеземного модулю n знаходяться на рівні 3,43-3,44, а глиноземного модулю p – на рівні 26,8-24,2.

Таблиця 3.13.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да Zd	Каолін КССК	Fe_2O_3	TiO_2	Сума Σ	КН	n	p
Е 708	78,78	21,22	0,26	0,07	0,33	0.80	3,44	26,77
Е 709	79,64	20,36	0,26	0,07	0,33	0.85	3,45	25,81
Е 710	80,45	19,55	0,27	0,06	0,33	0.90	3,44	24,04
Е 711	81,19	18,81	0,26	0,06	0,32	0.95	3,43	24,19

За фазовим складом клінкер із суміші з застосуванням каоліну КССК за прогноною кількістю новоутворень C_3S (37,80-72,64 %) і C_2S (42,78-9,67 %) є близьким до проб з кривинською глиною і суттєво перевищує проби з КС-1. За прогноною кількістю C_3A (18,0-16,23 %) клінкер з КССК у 1,4 рази перевищує проби з глиною і вдвічі поступається пробам з КС-1. Вірогідний вміст

новоутворень C_4AF у клінкері з КССК становить 0,79 %, що найменше при порівнянні із пробами з глиною і КС-1.

Графічний аналіз розрахункових показників клінкеру з дослідних двокомпонентних сумішей на основі новгород-сіверської крейди ММС-1 свідчить про їх залежність від різновидів каоліну як глинистого компоненту. Очевидно, що найменша концентрація барвних оксидів і відповідно найбільша білизна досягається при застосуванні каоліну КССК. При цьому спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та концентрацією барвних оксидів із мінімізацією якої при збільшенні заданого числа КН від 0,80 до 0,95.

При застосуванні каоліну КС-1 клінкер характеризується відносно найбільшими (серед досліджуваних складів бінарних сумішей) числами глиноземного модулю, а при застосуванні КВ-3 – найменшими.

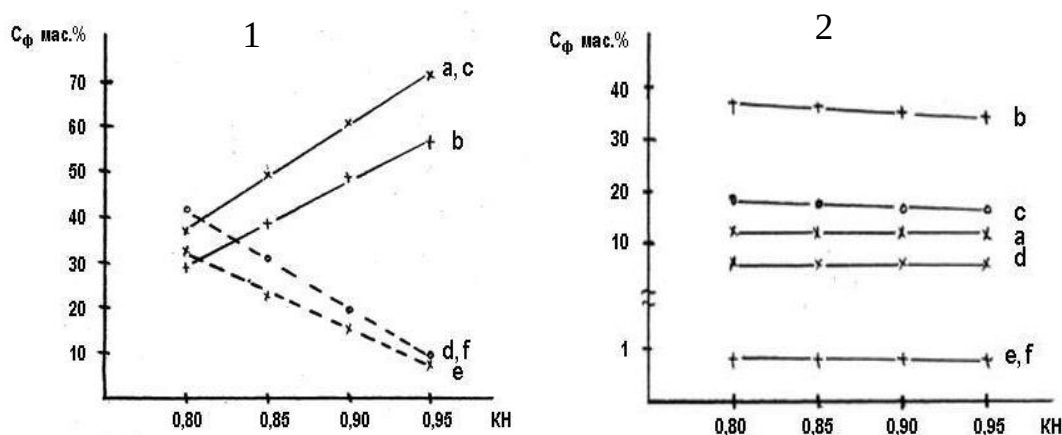


Рис. 3.29. Залежність прогнозного утворення C_3S і C_2S (1) та C_3A і C_4AF (2) від різновидів глинистого компоненту в бінарних системах на основі здолбунівської крейди: C_3S – глина (а), C_3S – КС – 1(б), C_3S - КССК(с), C_2S – глина (д), КССК (ф), C_2S – КС-1 (е).

Спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та глиноземного модулю, з деяким зменшенням якого при збільшенні заданого числа КН від 0,80 до 0,95.

3.4.3. Трикомпонентні суміші на основі долбунівської крейди

Склад 3-компонентних сумішей на основі долбунівської крейди визначали по заданим значенням коефіцієнту насичення КН та кремнеземного модулю n . При цьому числа КН варіювали в інтервалі 0,80 – 0,95 через 0,05 і числа n – в інтервалі 2,00 – 3,50 через 0,50.

Очевидно, що при вказаному варіюванні значень КН і n з відповідною зміною кількісного співвідношення крейди, каоліну КС-1 і пилло кварцу розрахунковий хімічний склад клінкеру загалом характеризується вмістом барвних оксидів $Fe_2O_3 + TiO_2$ на рівні 0,35 - 0,48 проти визначеного вище 0,54-0,58 мас. % для бінарної системи крейда-КС-1 (табл. 3.14).

Таблиця 3.14.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %			Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да Зд	Каолін КС - 1	Пилокварц	Fe_2O_3	TiO_2	Сума Σ	КН	n	p
E804	77,39	17,85	4,76	0,25	0,22	0,47	0,80	2,00	42,72
E805	77,94	15,05	7,01	0,24	0,19	0,43	0,80	2,50	37,63
E806	78,34	12,98	8,68	0,23	0,16	0,39	0,80	3,00	34,09
E807	78,65	11,38	9,97	0,23	0,14	0,37	0,80	3,50	30,04
E813	78,20	17,21	4,59	0,26	0,22	0,48	0,85	2,00	39,85
E814	78,78	14,47	6,75	0,23	0,18	0,41	0,85	2,50	38,04
E815	79,20	12,45	8,35	0,23	0,16	0,39	0,85	3,01	32,87
E816	79,53	10,90	9,57	0,23	0,13	0,36	0,85	3,49	29,04
E819	78,96	16,61	4,43	0,24	0,21	0,45	0,90	2,00	41,92
E820	79,56	13,93	6,51	0,24	0,18	0,42	0,90	2,50	35,33
E821	80,00	11,97	8,03	0,22	0,15	0,37	0,90	3,01	33,23
E822	80,34	10,46	9,20	0,22	0,13	0,35	0,90	3,49	29,27
E800	79,66	16,05	4,28	0,24	0,20	0,44	0,95	2,00	40,67
E801	80,29	13,43	6,28	0,22	0,17	0,39	0,95	2,50	37,36
E802	80,74	11,51	7,74	0,22	0,15	0,37	0,95	3,01	32,23
E803	81,09	10,05	8,86	0,24	0,13	0,37	0,95	3,50	25,92

При цьому вміст барвних оксидів зменшується із збільшенням числа коефіцієнту насичення і кремнеземного модулю клінкеру при зменшенні

глиноземного модулю (рис. 3.30), мінімуму їх концентрації та, відповідно, більшій білизні клінкеру при всіх значеннях КН відповідають числа кремнеземного модулю на рівні 3,0-3,5 і глиноземного модулю на рівні 25,9 - 33,2.

При $КН=0,80$ суміші характеризуються вмістом барвних оксидів на рівні 0,37-0,47 мас.%, при цьому їх концентрація зменшується із збільшенням кремнеземного з 2,0 до 3,5 і зменшенням глиноземного модулю з 42,72 до 30,04 %.

При $КН=0,95$ вміст барвних оксидів у суміші знаходиться на рівні 0,37-0,44 мас.%, при цьому їх концентрація зменшується із збільшенням кремнеземного і зменшенням глиноземного модулю з 40,67 до 25,92 %.

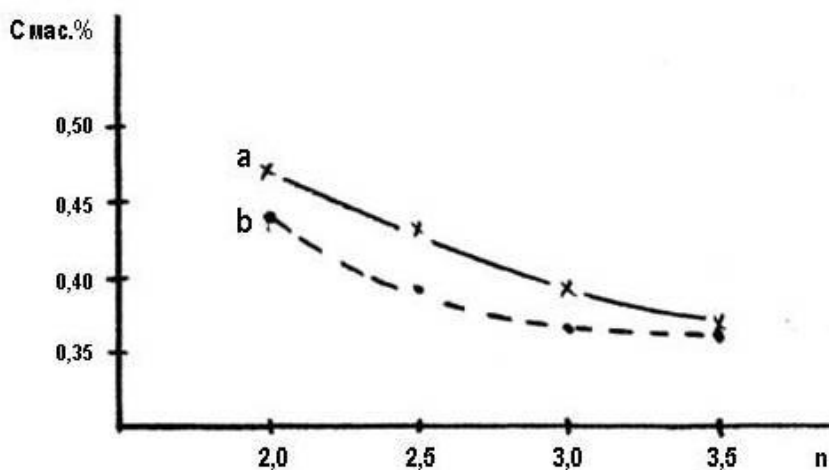


Рис. 3.30. Залежність вмісту барвних оксидів (C) від кремнеземного модулю (n) клінкеру при коефіцієнті насичення $КН=0,80$ (a) і $КН=0,95$ (b)

Проведені у відповідності з ДСТУ Б В.2.7 – 46:2010 розрахунки фазового складу досліджуваного клінкеру свідчать, що при аналогічному якісному складі кристалічних утворень проби суттєво відрізняються їх кількісним вмістом і співвідношенням (рис. 3.31). У випадку суміші крейди, каоліну КС-1 і пілокварцу при коефіцієнті насичення $КН = 0,80$ із збільшенням кремнеземного модулю від 2,0 до 3,5 та зменшенням глиноземного модуля р з 42,7 до 30,0 прогнозується зростання кількості C_3S від 33,26 до 37,95 або на 14,1 %, C_2S від 37,63 до 42,95 або на 14,1 %, зменшення кількості C_3A від 27,88

до 17,92 або на 35,7 %, C_4AF від 0,76 до 0,70 або на 7,9 %. При $KN = 0,95$ прогнозується зростання кількості C_3S від 64,66 до 72,93 або на 12,8 %, C_2S від 8,61 до 9,71 або на 12,8 %, зменшення кількості C_3A від 25,46 до 16,08 або на 36,8 %, кількість C_4AF на рівні 0,69 – 0,73 %.

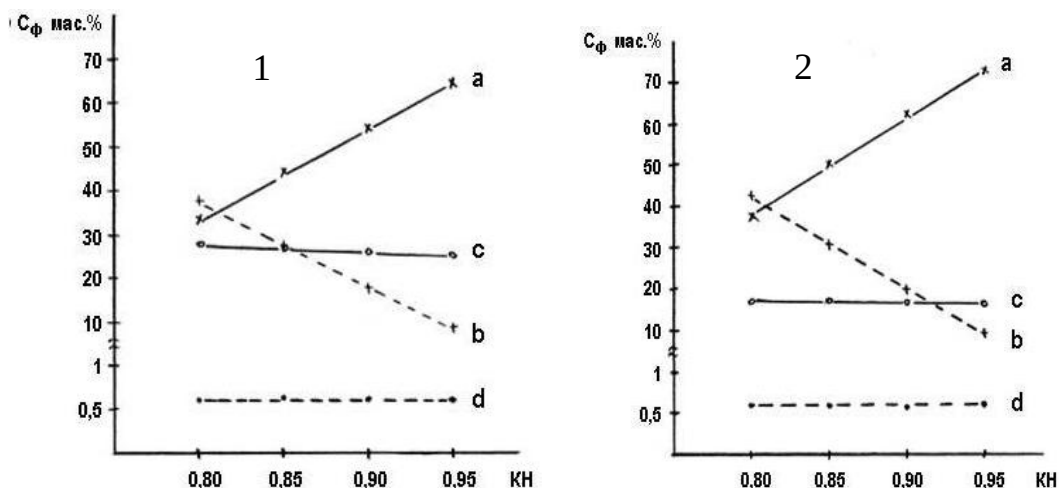


Рис. 3.31. Залежність кристалічних фазоутворень $C_3S(a)$, $C_2S(b)$, $C_3A(c)$, $C_4AF(d)$ від коефіцієнту насичення клінкеру при $n = 2,0(1)$, та $n=3,5(2)$

При вказаному варіюванні значень KN і n з відповідною зміною кількісного співвідношення крейди, каоліну КССК і гідроксиду алюмінію ГД-00 розрахунковий хімічний склад клінкеру загалом характеризується вмістом барвних оксидів $Fe_2O_3 + TiO_2$ на рівні 0,30 - 0,33, близькому до визначеного вище 0,32-0,33 мас. % для бінарної системи крейда-КССК (табл. 3.15).

Доцільний вміст ГД-00 як корегуючої добавки залежить від заданого значень коефіцієнту насичення і кремнеземного модуля клінкеру і становить, мас. %: 1,0-4,5 при $KN=0,80$ і $n=2,0-3,0$; 2,4-4,3 при $KN=0,85$ і $n=2,0-2,5$; 2,3-4,2 при $KN=0,90$ і $n=2,0-2,5$; 2,2-4,0 при $KN=0,95$ і $n=2,0-2,5$.

За однакових числах коефіцієнту насичення і кремнеземного модулю клінкер із суміші крейди, КССК і ГД-00 відзначається більшим, ніж з бінарних сумішей крейда-КССК, глиноземним модулем: 30,0-42,7 проти 24,0-26,8.

Розрахунки фазового складу клінкеру із суміші крейди, каоліну КССК і гідроксиду алюмінію показують (рис. 3.32), що при $KN = 0,80$ із збільшенням

Таблиця 3.15.

Склад і характеристики сумішей та клінкеру

Код проби	Вміст компонентів, мас. %			Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %			Параметри клінкеру		
	Крей-да Зд	Каолін КССК	ГД-00	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Сума Σ	КН	n	p
E808	77.18	18.34	4.48	0.25	0,06	0,31	0,80	2,00	42.68
E809	77.88	19.61	2.50	0.26	0,06	0,32	0,80	2,50	34.65
E810	78.41	20.56	1.03	0.26	0,07	0,33	0,80	3,01	30.00
E817	77.99	17.69	4.32	0.26	0,06	0,32	0,85	2,00	39.73
E818	78.72	18.87	2.41	0.25	0,06	0,31	0,85	2,50	34.88
E823	78.75	17.07	4.17	0.25	0,06	0,31	0,90	2,00	40.16
E824	79.51	18.18	2.31	0.26	0,06	0,32	0,90	2,50	32.46
E811	79.47	16.50	4.03	0.25	0,05	0,30	0,95	2,00	39.00
E812	80.24	17.53	2.23	0.25	0,06	0,31	0,95	2,50	32.76

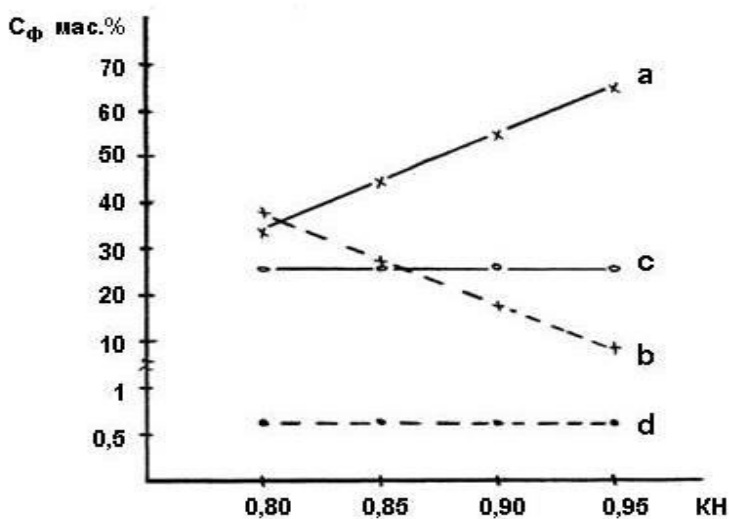


Рис. 3.32. Залежність концентрації кристалічних фаз клінкеру із суміші з застосуванням ГД-00 від коефіцієнту насичення; C₃S(a), C₂S(b), C₃A(c), C₄AF(d)

кремнеземного модулю від 2,0 до 3,0 та зменшенням глиноземного модуля p з 42,7 до 30,0 прогнозується зростання кількості C₃S від 33,18 до 36,74 %, C₂S від 37,55 до 41,57 %, зменшення кількості C₃A від 27,88 до 20,23 %, кількість C₄AF на рівні 0,76 – 0,79 %. При КН = 0,95 із збільшенням кремнеземного модулю від

2,0 до 2,5 та зменшенням глиноземного модуля p з 39,0 до 32,8 прогнозується зростання кількості C_3S від 64,57 до 68,22 або на 5,6 %, C_2S від 8,60 до 9,08 або на 5,6 %, зменшення кількості C_3A від 25,41 до 21,28 або на 16,3 %, кількість C_4AF на рівні 0,76 %.

Таким чином клінкер з досліджуваних 3-х компонентних сировинних сумішей при варіюванні коефіцієнту насичення KH від 0,8 до 0,95 характеризується мінімальним вмістом барвних оксидів 0,46 – 0,50 мас.% при кремнеземному модулі $n = 3,5$ і глиноземному модулі на рівні $p = 16,54 - 17,4$. При цьому відзначаються суттєві відмінності у розрахунковому фазовому складі: прогнозується значне зростання вмісту C_3S (з 38,1 до 73,1 мас.%) та зменшення вмісту C_2S (з 43,1 до 9,7 мас.%). Прогнозний вміст C_3A і C_4AF знаходиться на приблизно однаковому рівні: відповідно 15,6 – 17,3 і 0,12-0,19 мас.%.

Крім того, можна також відзначити певні відмінності у кінетиці вказаних кристалоутворень при варіюванні KH , n , p . Очевидно, що при $KH = 0,95$ інтенсивність вказаних змін кристалоутворень у порівнянні з $KH = 0,80$ по приросту C_3S збільшується з 6,7 до 14,1%, а у C_2S з 6,6 до 14,0%, а інтенсивність збільшення C_3A становить 24,3% проти 35,5%, щодо змін в інтенсивності утворенні C_4AF , то вони становлять 14,5% проти 26,1%.

3.5. Висновки

1. Технологія виробництва портландцементу пов'язана з використанням значних обсягів карбонатної та глинистої сировини різного генезису та хіміко-мінералогічного складу. При цьому склад сировинної суміші для отримання клінкеру є одним з головних факторів, що визначають особливості його структуроутворення і властивості цементу, в тому числі білого. Якість цементного клінкеру може бути охарактеризована: хімічним складом, значеннями коефіцієнту насичення і модулів, що відображають кількісне співвідношення основних оксидів; структурою, вмістом і морфологією основних клінкерних мінералів.

2. Методика визначення складу сировинної суміші тривалий час базується на розрахунках за хімічним складом обмеженого числа ($2 \div 4$) обраних компонентів. Проте на цей час значне розширення різновидів потенційної сировини виявило недосконалість вказаної методики – перш за все малу оперативність розрахунків складу сумішей при обмеженому числі вихідних даних, що зменшує рівень оптимізації.

3. Створена при виконанні даної роботи нова комп'ютерна програма «КЛІНКЕР» забезпечує оперативне визначення складу сировинної суміші для отримання портландцементного клінкеру з заданими характеристиками, в тому числі щодо технології білого цементу - із мінімальним вмістом барвних оксидів, при нелімітованій кількості вірогідних вихідних матеріалів, що необхідне для оптимізації технологічних параметрів і підвищеної техніко-економічної ефективності виробництва (додатки А, Б).

4. Встановлено, що при реалізації створеної програми за допомогою ПК вдається визначати бінарні та полікомпонентні варіанти сумішей для виготовлення клінкеру з рівними заданими характеристиками. При цьому час розрахунку практично не залежить від вихідного числа можливих сировинних матеріалів. Точність одержуваних результатів залежить виключно від величини похибки вихідних даних, що вводяться в ПК, тобто від точності визначення хімічного складу можливих сировинних матеріалів.

5. Операційна швидкість розрахунків при застосуванні програми «КЛІНКЕР» дозволила отримати значний обсяг аналітичної інформації щодо залежностей характеристик клінкеру, в тому числі концентрації барвних оксидів і прогнозного фазового складу, від якісного та кількісного вмісту вихідних сировинних компонентів.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ СИРОВИННИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КЛІНКЕРУ БІЛОГО ЦЕМЕНТУ

Гомогенізація сировинної суміші при введенні малих добавок речовин-мінералізаторів обумовлює, як відзначалось вище, доцільність застосування мокрого або комбінованого способів виробництва білого цементу. Реалізація цих способів пов'язана з підготовкою, проміжним накопиченням, транспортуванням по трубопроводах і частковим зневодненням цементного шламу - водних дисперсних систем, які характеризуються утворенням коагуляційної структури. Структурно-механічні та реологічні показники такої структури визначають технологічні властивості шламу. Отже оптимізація технологічних параметрів цементного шламу [181] вимагає урахування характеристик коагуляційної структури, що залежать від хіміко-мінералогічного складу, дисперсності, концентрації дисперсної фази та мінералізаторів, що стало наступним етапом досліджень [129-133, 136, 171, 172, 182 - 185].

4.1. Структуроутворення водних дисперсій виробничих сумішей

На даному етапі роботи було проведено порівняння шламів сировинних сумішей Nr і Zd, що застосовуються в діючому за мокрим способом виробництві сірого портландцементу на ПАТ «ЮГцемент» і ПАТ «Волинь-Цемент» та суміші Є1, аналогічній за складом, що застосовувався для виробництва білого цементу на Єнакіївському цементному заводі [128].

Досліджувані суміші відрізняються основними сировинними компонентами: Nr виготовляється на основі системи вапняк – полімінеральна глина, Zd - на основі системи крейда – полімінеральна глина, Є1 - на основі системи крейда – каолін.

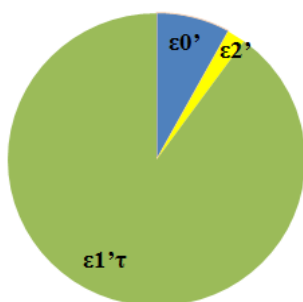
Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 4.1, 4.2, рис. 4.1), що за характером розвитку деформацій –

Таблиця 4.1.

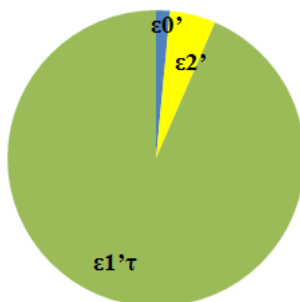
Структурно-механічні характеристики цементного шламу

Код суміші (вологість, мас. %)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності P_{k1} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-10}$, Дж/см ³
Np (37,6)	32,6	125,4	1,40	28,5	0,21	4,91	110,6	2,57
Zd (37,6)	18,74	5,60	2,63	3,00	0,77	0,88	70	0,28
Є1 (36,7)	12,06	1,95	0,66	78,44	0,86	0,01	4163	1,35

Np – IV тип



Zd – V тип



Є1- II типу

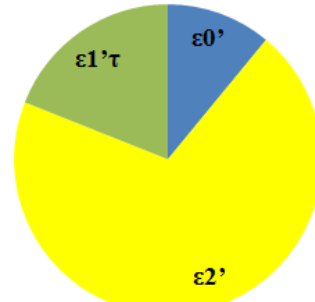


Рис. 4.1. Співвідношення деформацій і структурно-механічний тип проб шламу

Таблиця 4.2.

Реологічні показники цементного шламу

Код суміші	Умовна динамічна межа плинності P_{k2} , Па	Найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$, Па·с	Динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
Np	4,34	0,4	0,108
Zd	6,49	0,61	0,110
Є1	5,68	1,97	0,030

швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' і пластичної $\epsilon_1'\tau$ проби шламу належать до різних структурно – механічних типів: Nr – до IV -го типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$, Zd – до V-го типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_2' > \epsilon_0'$, Є1 - до II-го типу, коли $\epsilon_2' > \epsilon_1'\tau > \epsilon_0'$. При цьому відзначаються значні відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Так, при рівній концентрації дисперсної фази шлам Zd відрізняється від Nr більшим розвитком ϵ_2' , що становлять $3,57 \cdot 10^8$ проти $0,16 \cdot 10^8$, значно більшим розвитком $\epsilon_1'\tau$ - $66,66 \cdot 10^8$ проти $7,02 \cdot 10^8$.

Тобто, згідно з уявленнями фізико-механічної механіки дисперсних структур, у відповідності з числами ϵ_2' шлам Zd порівняно з Nr при застосуванні крейди замість вапняку характеризується більшим розвитком контактів частинок типу площа-кут, площа-ребро, площа-площина [17, 18, 20, 186 - 188].

Переважний розвиток пластичних деформацій $\epsilon_1'\tau$ вказує на підвищення плинності проб шламу. При цьому кінетична стійкість, що визначається коефіцієнтом $K_y = \epsilon_0' / C$ (де C – концентрація дисперсної фази), у випадку шламу Zd є меншою – 0,02 проти 0,12.

Зменшення шведівської в'язкості η_1 проби Zd у порівнянні з Nr корелюється із числами умовного модуля деформації E_ϵ ($0,28 \cdot 10^{-10}$ проти $2,57 \cdot 10^{-10}$ Дж/см³) або, відповідно, із зменшенням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази.

Проба Є1 відрізняється від Nr і Zd більшим розвитком швидкої еластичної ϵ_0' ($1,66 \cdot 10^8$ проти $0,61 \cdot 10^8$ - $1,07 \cdot 10^8$), повільної еластичної ϵ_2' ($10,26 \cdot 10^8$ проти $0,16 \cdot 10^8$ - $3,57 \cdot 10^8$), та меншою пластичною $\epsilon_1'\tau$ деформаціями ($2,86 \cdot 10^8$ проти $7,07 \cdot 10^8$ - $66,66 \cdot 10^8$). Згідно з уявленнями фізико – хімічної механіки дисперсних структур, більша кількість ϵ_0' обумовлює підвищення стійкості суспензій і вказує на зростання у водній системі проби Є1 числа контактів частинок за типом кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро, а значно більше число ϵ_2' – на зростання контактів за типом площа-кут, площа-ребро,

площина-площина. Зменшення числа пластичної деформації ε_1^{τ} та зростання бінгамівської в'язкості η_m^X вказує на відносно меншу плинність шламу Є1.

4.2. Структурутворення водних дисперсій бінарних сумішей

Відомо значення фактору хіміко-мінералогічного складу сировинних компонентів в процесі коагуляційного структурутворення водних дисперсій [17-21, 32, 189, 190]. У зв'язку з цим, було проведено дослідження двохкомпонентних дисперсних систем, що відрізняються різновидами карбонатної та глинистих складових (табл. 4.3, 4.4).

Таблиця 4.3.

Склади бінарних сумішей на основі волчярівської крейди

Сировина	Вміст компонентів, мас. %		
	Є2	Є3	Є4
крейда волчярівська	80,8	79,5	82,0
каолін KB – 3	20,0	-	-
каолін KC – 1	-	20,5	-
каолін KССK	-	-	18,0
Na ₂ SiF ₆ (понад 100%)	0,5	0,5	0,5

Таблиця 4.4.

Склади бінарних сумішей із застосуванням крейди ММС – 1

Сировина	Вміст компонентів, мас. %		
	M1	M2	M3
Крейда ММС - 1	78.5	78.0	81.0
Каолін KB-3	21.5	-	-
Каолін KC – 1	-	22.0	-
Каолін KССK	-	-	19.0
Na ₂ SiF ₆ (понад 100%)	0.5	0.5	0.5

За мінералогічним складом бінарні суміші на основі волчярівської та новгород-сіверської крейди при приблизно однаковому вмісті кальциту характеризуються відносно більшим вмістом каолініту, при застосуванні збагаченого каоліну KC-1 (Є3 і M2) - кварцу і польового шпату, при

застосуванні незбагаченого каоліну КССК (Є4 і М3), містять приблизно рівну кількість домішок гідрослюда, доломіту, гідроксидів заліза і рутилу (табл. 4.5).

За дисперсністю досліджувані суміші із застосуванням каоліну КССК (Є4, М3) відзначаються суттєво більшим вмістом грубодисперсних частинок фракції 1,00-0,06 мм та меншим вмістом тонкодисперсних частинок фракції менше 0,001 мм (табл. 4.6).

Наведені вище дані про найменшу питому поверхню частинок КССК вказують, що при його застосуванні у досліджуваних сумішах має відповідно зменшуватись загальна питома поверхня дисперсної фази.

Таблиця 4.5.

Мінералогічний склад бінарних сумішей

Сировина	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %							
	као-лініт	кварц	польовий шпат	гідрослюда	кальцит	доломіт	гідроксиди заліза	рутил
Є2	15,0	5,0	0,6	0,7	76,0	0,9	0,4	0,2
Є3	18,1	2,5	0,6	0,8	75,5	0,9	0,2	0,3
Є4	7,1	8,5	3,6	0,3	77,8	0,9	0,2	0,1
М1	18,4	3,5	0,7	0,7	76,5	1,2	0,5	0,2
М2	20,7	1,1	0,7	0,9	76,0	1,2	0,2	0,3
М3	9,9	7,0	3,8	0,3	78,9	1,3	0,2	0,1

Таблиця 4.6.

Дисперсність сумішей

Сировина	Вміст (%) фракцій частинок (мм)				
	1,00-0,06	0,06-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	менше 0,001
Є2	3,83	11,85	17,64	44,87	21,81
Є3	1,06	12,87	17,35	46,56	22,14
Є4	12,29	12,16	16,45	43,71	15,39
М1	3,21	6,20	16,33	48,48	25,80
М2	0,24	7,34	16,03	50,29	26,10
М3	12,06	6,38	15,07	47,51	18,97

4.2.1. Водні системи на основі волчярівської крейди

Оцінка впливу вказаних особливостей складу каолінів на структуроутворення водних дисперсій на основі волчярівської крейди, що

застосовувалась у вітчизняному виробництві білого цементу, проводилась на сумішах бінарних систем крейда-каолін при однаковій концентрації дисперсної фази і добавки-мінералізатора.

Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 4.7, 4.8, рис. 4.2), що за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' і пластичної $\epsilon_1'\tau$ проби шламу відносяться до II-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_2' > \epsilon_1'\tau > \epsilon_0'$. Разом з тим відзначаються суттєві відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Так, при застосуванні збагачених каолінів КС-1 і КВФ – 90 замість КВ-3 проби шламу Є3 і Є3а відрізняється від Є2 певним збільшенням розвитком ϵ_0' і ϵ_2' , що становлять $1,76 \cdot 10^8$ і $5,65-8,03 \cdot 10^8$ проти відповідно $1,44 \cdot 10^8$ і $5,19 \cdot 10^8$, меншим розвитком $\epsilon_1'\tau$ - $1,58 \cdot 10^8$ проти $2,08 \cdot 10^8$ у випадку Є3 і більшим - $3,22 \cdot 10^8$ у випадку Є3а.

Згідно з уявленнями фізико-механічної механіки дисперсних структур, у водних системах проб Є3 і Є3а порівняно з Є2 при заміні володимирського каоліну на збагачені КС-1 і КВФ-90 збільшується число контактів частинок типу кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро, характерних для розвитку ϵ_0' , а також типу площа-кут, площа-ребро, площа-площина, характерних для розвитку ϵ_2' .

Порівняння ступеню розвитку пластичних деформацій $\epsilon_1'\tau$ вказує на певне підвищення плинності проби Є3а. При цьому кінетична стійкість, що визначається коефіцієнтом $K_y = \epsilon_0' / C$ (де C – концентрація дисперсної фази), у випадку проб Є2, Є3 і Є3а є однаковою і знаходиться на рівні 0,24-0,26.

При застосуванні незбагаченого каоліну КССК проба Є4 відрізняється від інших суттєво меншим розвитком ϵ_0' , що становлять $1,28 \cdot 10^8$ проти $1,44-1,76 \cdot 10^8$, значно більшим розвитком ϵ_2' $11,43 \cdot 10^8$ проти $5,65-8,03 \cdot 10^8$ та $\epsilon_1'\tau$ – $9,16 \cdot 10^8$ проти $1,58-3,22 \cdot 10^8$.

Таблиця 4.7.

Структурно-механічні характеристики шламу

Код проби (вологість, мас. %)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності R_{kl} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-10}$, Дж/см ³
Є2(36,9)	13,86	3,85	3,50	96,15	0,78	0,04	3194	2,30
Є3(36,3)	11,40	2,49	4,00	126,20	0,82	0,03	6186	1,76
Є3а(37,0)	11,37	3,54	3,00	62,04	0,76	0,05	2298	1,88
Є4(37,4)	15,68	1,75	1,80	21,82	0,90	0,08	1390	0,91

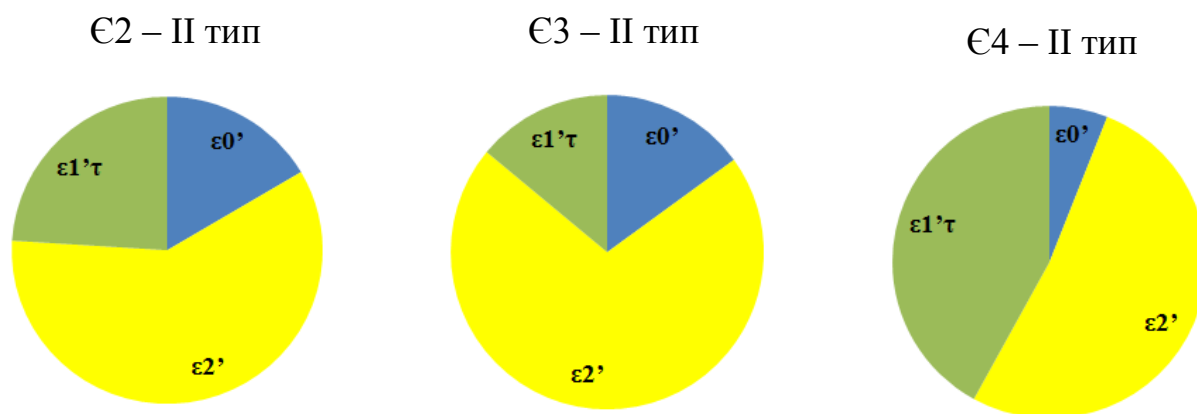


Рис. 4.2. Співвідношення деформацій і структурно-механічний тип водних систем крейда волчеярівська - каолін

Таблиця 4.8.

Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби	умовна динамічна межа плинності R_{k2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
Є2	20,00	2,77	0,072
Є3	18,00	3,07	0,059
Є3а	17,50	1,96	0,089
Є4	9,00	1,27	0,071

Отже, у пробі Є4 зменшення ε_0' вказує на менше число контактів частинок типу кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро, а збільшення ε_2' і $\varepsilon_1'\tau$ на більше число контактів типу площа-кут, площа-ребро, площа-площа та підвищення плинності.

При цьому кінетична стійкість, що визначається коефіцієнтом $K_y = \varepsilon_0' / C$ (де C – концентрація дисперсної фази), у випадку проби Є4 зменшується до 0,09 проти 0,24-0,26. Це добре корелюється із відносно меншими у випадку Є4 показниками шведівської η_1 ($21,8 \cdot 10^{-2}$ проти $62,0-126,2 \cdot 10^{-2}$ Па·с) і бінгамівської η_m^X ($1,3 \cdot 10^{-2}$ проти $2,0-3,0 \cdot 10^{-2}$ Па·с) в'язкості та умовного модулю деформації E_e , який вказує на силу молекулярної взаємодії та енергію зв'язку частинок дисперсної фази.

4.2.2. Водні системи на основі новгород-сіверської крейди

Аналіз деформаційних процесів у водних дисперсіях бінарних систем на основі новгород-сіверської крейди показав, що досліджувані проби значно відрізняються за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ε_0' , повільної еластичної ε_2' і пластичної $\varepsilon_1'\tau$ (табл. 4.9, 4.10, рис. 4.3). 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 KB-3 – до нульового типу, коли $\varepsilon_0' > \varepsilon_2' > \varepsilon_1'\tau$, при застосуванні каоліну KC-1 – до II-го типу, коли $\varepsilon_2' > \varepsilon_1'\tau > \varepsilon_0'$, при застосуванні каоліну КССК – до IV -го типу, коли $\varepsilon_1'\tau > \varepsilon_0' > \varepsilon_2'$.

Так, суспензія проби M2 з каоліном KC-1 відрізняється від проби M1 більшим розвитком ε_2' , що становлять $1,96 \cdot 10^8$ проти $1,22 \cdot 10^8$, більшим розвитком $\varepsilon_1'\tau$ - $1,91 \cdot 10^8$ проти $1,05 \cdot 10^8$.

Таблиця 4.9.

Структурно-механічні характеристики проб шламу

Код проби (вологість, мас. %)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності P_{k1} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	елас- тичність λ	статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$, s^{-1}	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\varepsilon \cdot 10^{-10}$, дж/см ³
M1(38,0)	10,68	16,35	0,30	190,59	0,40	0,002	2950	4,83
M2(39,4)	11,41	10,22	1,12	134,46	0,53	0,010	1945	3,56
M3(38,5)	4,55	14,62	1,08	26,01	0,24	0,042	750	1,49

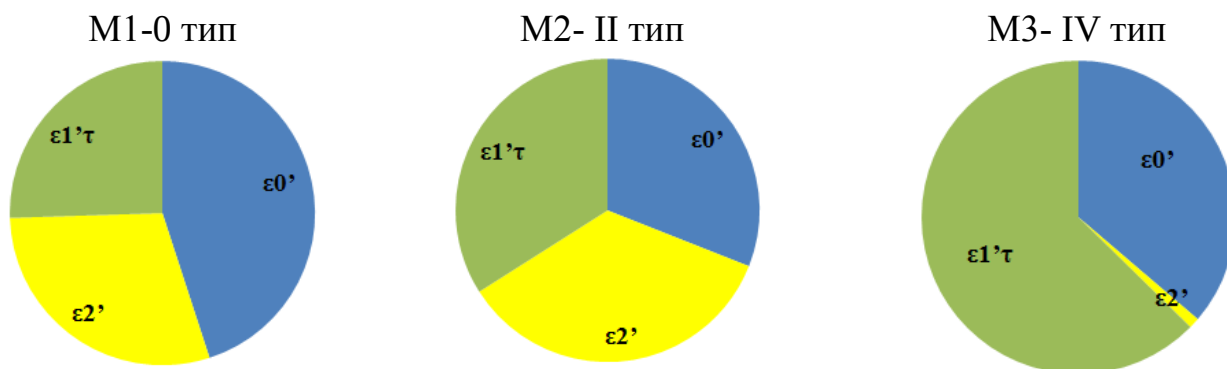


Рис. 4.3. Співвідношення деформацій і структурно-механічний тип водних систем крейда новгород - сіверська - каолін

Таблиця 4.10.

Реологічні показники проб шламу

Код проби	умовна динамічна межа плинності P_{k2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, s^{-1}
M1	19,78	12,39	0,020
M2	22,88	13,46	0,017
M3	15,84	2,62	0,060

Згідно з уявленнями фізико-механічної механіки дисперсних структур, зростання повільної еластичної деформації ϵ_2' у шламi M2 порівняно з M1 при застосуванні каоліну КС-1 замість КВ-3 вказує на збільшення числа контактів частинок типу площа-кут, площа-ребро, площа-площина, а розвиток пластичних деформацій $\epsilon_1'\tau$ вказує на підвищення плинності.

Значно менші показники шведівської η_1 в'язкості проби M2 у порівнянні з M1 корелюється із зменшенням умовного модуля деформації E_e ($3,56 \cdot 10^{-10}$ проти $4,83 \cdot 10^{-10}$ Дж/см³), або, відповідно, із меншою силою молекулярної взаємодії та енергією зв'язку частинок дисперсної фази.

Суспензія проби M3 з каоліном КССК відрізняється від проб M1, M2 значно більшим розвитком швидкої еластичної ϵ_0' та пластичної $\epsilon_1'\tau$ деформацій, що досягають відповідно $4,40 \cdot 10^8$ і $7,69 \cdot 10^8$.

Тобто, згідно з уявленнями фізико-механічної механіки дисперсних структур, зростання ϵ_0' у шламi M3 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.

Зменшення шведівської η_1 і бінгамівської η_m^X в'язкості проби M3 у порівнянні з M1, M2 корелюється із зменшенням умовного модуля деформації E_e ($1,49 \cdot 10^{-10}$ Дж/см³), або, відповідно, із меншою силою молекулярної взаємодії та енергією зв'язку частинок дисперсної фази.

При менших значеннях найбільшої пластичної в'язкості η_1 , періоду істинної релаксації θ_1 та умовного модуля деформації E_e проби шламу M2, M3 у порівнянні з M1 характеризуються меншою кінетичною стійкістю (0,51-0,53 проти 0,73), що визначається коефіцієнтом $K_y = \epsilon_0' / C$ (де C – концентрація дисперсної фази).

4.3. Аналіз трикомпонентних сумішей на основі волчегорівської крейди

Наступним етапом стало дослідження коагуляційного структуроутворення водних дисперсій трикомпонентних сировинних сумішей

на основі волчєярівської крейди, склад яких відрізняється від Є1 різновидами каоліну і кварцового піску (табл. 4.11).

За мінералогічним складом суміші Є5 і Н24 відрізняються від Є1 дещо більшим вмістом кальциту, меншим – каолініту і польового шпату та суттєво меншим – гідроксидів заліза і рутилу, що важливо для досягнення мети даної роботи (табл. 4.12).

Крім того, суміші Є5 і Н24 відрізняються від Є1 застосуванням комплексного мінералізатора $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{CaCl}_2$, що має впливати на хімічний склад, поверхневий натяг дисперсійного середовища, на ступінь його взаємодії з частинками дисперсної фази [21, 191, 192].

Таблиця 4.11.

Склади сумішей на основі волчєярівської крейди

Сировина	Вміст компонентів, мас. %		
	Є1	Є5	Н24
крейда волчєярівська	80,5	82,0	82,0
каолін KB – 3	13,5	-	-
каолін KC – 1	-	10,5	-
KBФ – 90	-	-	10,5
пісок авдіївський	6,0	-	-
пісок Старко	-	7,5	-
пилокварц	-	-	7,5
Na_2SiF_6 (понад 100%)	0,5	0,5	0,5
CaCl_2 (понад 100%)	-	1,0	1,0

Таблиця 4.12.

Мінералогічний склад сумішей

Код проби	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %							
	као-лініт	кварц	польо-вий шпат	гідро-слюда	каль-цит	доло-міт	гідро-ксиди заліза	рутіл
Є1	10,2	9,5	0,6	0,4	76,4	0,9	0,3	0,1
Є5	9,4	9,3	0,4	0,4	77,8	0,9	0,1	0,1
Н24	9,4	9,2	0,3	0,3	77,8	0,9	0,1	0,03

Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 4.13, 4.14, рис. 4.4), що за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' і пластичної $\epsilon_1'\tau$ проби шлам належать до різних структурно – механічних типів: Є1 - до II-го типу, коли $\epsilon_2' > \epsilon_1'\tau > \epsilon_0'$, а Є5 і Н24 – до V-го типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_2' > \epsilon_0'$. При цьому відзначаються значні відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

При застосуванні в складі сировинної суміші каоліну КС-1 і кварцового піску Старко замість каоліну КВ-3 і авдіївського піску при рівній концентрації дисперсної фази шлам Є5 відрізняється від Є1 більшим розвитком ϵ_0' , що становлять $2,29 \cdot 10^8$ проти $1,66 \cdot 10^8$, значно більшим розвитком $\epsilon_1'\tau$ - $21,41 \cdot 10^8$ проти $2,86 \cdot 10^8$.

Тобто, згідно з уявленнями фізико-механічної механіки дисперсних структур, у відповідності з числами ϵ_0' шлам Є5 порівняно з Є1 характеризується більшим розвитком контактів частинок типу кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро.

Переважний розвиток пластичних деформацій $\epsilon_1'\tau$ вказує на підвищення плинності проб шлам.

Зменшення показників шведівської в'язкості η_1 проби Є5 корелюється із зменшенням умовного модуля деформації E_ϵ ($0,60 \cdot 10^{-10}$ проти $1,35 \cdot 10^{-10}$ Дж/см³) або, відповідно, із падінням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази.

При застосуванні в складі сировинної суміші Н24 каоліну КВФ-90 і пилло кварцу загальні тенденції кількісної зміни різновидів деформації у порівнянні з пробкою Є1 є аналогічними пробі Є5, але спостерігається більш значне зменшення ϵ_2' , що становлять $3,77 \cdot 10^8$ проти $9,76 \cdot 10^8$ - $10,26 \cdot 10^8$, значно більшим розвитком $\epsilon_1'\tau$ – до $29,11 \cdot 10^8$.

Структурно-механічні характеристики цементного шламу

Код проби (вологість, мас.%)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа пластичності P_{k1} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\varepsilon \cdot 10^{-10}$, Дж/см ³
Є1 (36,7)	12,06	1,95	2,1	78,44	0,86	0,01	4163	1,35
Є5 (36,9)	8,73	2,05	1,10	9,34	0,81	0,12	562	0,60
Н24 (37,3)	8,88	5,30	0,39	6,87	0,63	0,06	207	0,60

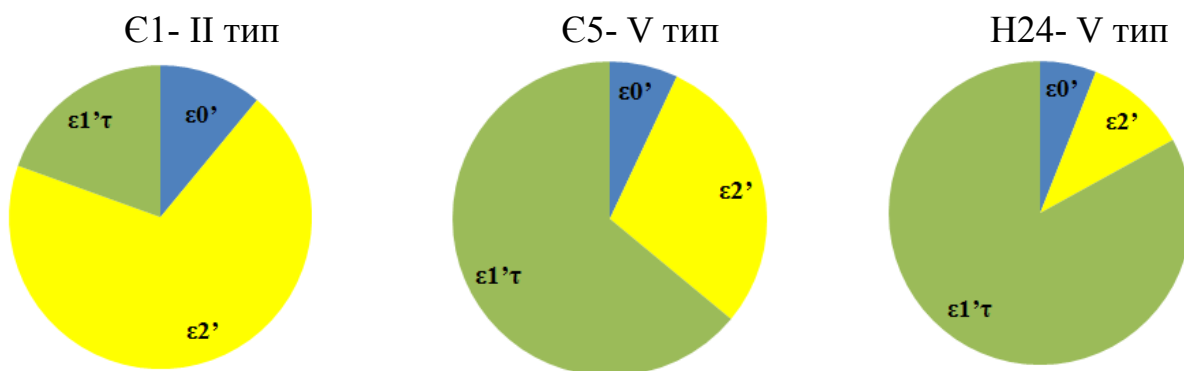


Рис. 4.4. Співвідношення деформацій і структурно-механічний тип водних систем 3-компонентних сумішей на основі крейди волчярівської

Таблиця 4.14.

Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби	умовна динамічна межа плинності P_{k2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^x \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
Є1	5,68	1,97	0,030
Є5	10,39	0,62	0,168
Н24	6,64	0,45	0,148

Тобто, згідно з уявленнями фізико-механічної механіки дисперсних структур, у відповідності з числами ϵ_2' шлам Н24 порівняно з Є1 і Є5 відзначається меншим розвитком контактів частинок типу площа-кут, площа-ребро, площа-площина, а переважний розвиток пластичних деформацій $\epsilon_1'\tau$ поряд із меншим значенням бінгамівської в'язкості η_m^X вказує на підвищення плинності шламу.

Застосування гідроксиду алюмінію як глиноземного компоненту призводить до суттєвих змін у характеристиках коагуляційної структури досліджуваних сумішей.

Аналіз деформаційних процесів водних дисперсних систем Є5 та Є6 показав (табл. 4.15, 4.16, рис. 4.5), що досліджувані проби за характером розвитку деформацій швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' і пластичної $\epsilon_1'\tau$, відносяться до одного V структурно механічного типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_2' > \epsilon_0'$, проте суттєво відрізняються за числом та співвідношенням характеристик.

Порівняння характеристик проб Є6 і Є5 свідчить що при приблизно однаковому кількісному співвідношенні сировинних компонентів заміна каоліну КС-1 на ГД-00 призводить до значного зростання пластичної $\epsilon_1'\tau$ деформації у водній дисперсній системі, при цьому інші деформації дещо зменшуються. Згідно з уявленнями фізико – хімічної механіки дисперсних структур, менша кількість ϵ_0' вказує на зменшення у суспензії проби Є6 числа контактів частинок за типом кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро, а зменшення ϵ_2' – на зниження контактів типу площа-кут, площа-ребро, площа-площина. Зростання пластичної деформації суспензії Є6 вказує на підвищення плинності.

Значне зменшення показників шведівської в'язкості η_1 проби Є6 і межі плинності P_{k1} , P_{k2} корелюється із зменшенням умовного модуля деформації E_e або, відповідно, із зменшенням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази.

Таблиця 4.15.

Структурно-механічні характеристики проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас. %)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності P_{k1} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-10}$, Дж/см ³
Є5 (36,9)	8,73	2,05	1,10	9,34	0,81	0,12	562	0,60
Є6 (37,0)	20,00	2,36	1,00	3,18	0,89	0,31	150	0,28

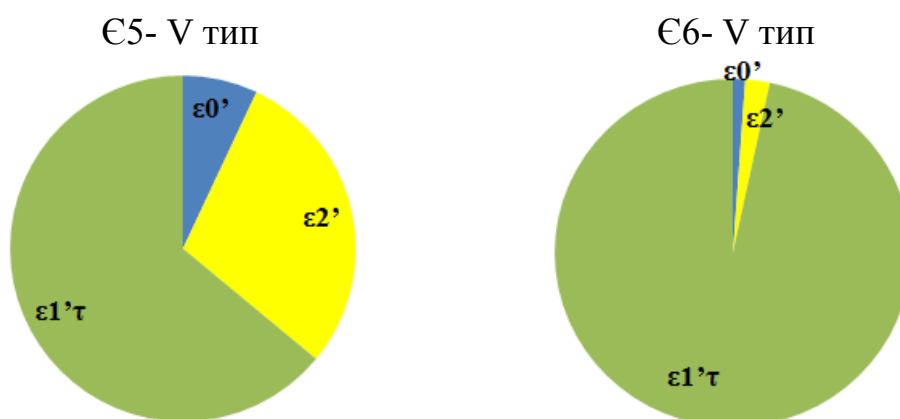


Рис. 4.5. Вплив гідроксиду алюмінію на співвідношення деформацій і структурно-механічний тип водних систем 3-компонентних сумішей

Таблиця 4.16.

Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас. %)	умовна динамічна межа плинності P_{k2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^x \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
Є5	10,39	0,62	0,168
Є6	6,27	0,50	0,125

Склади наступних досліджуваних сировинних сумішей на основі волчєярівської крейди відрізнялись застосуванням гідроксиду алюмінію типу ГД-00 як глиноземвмісного компонента при варіюванні різновидами кварцового піску (табл. 4.17).

Таблиця 4.17.

Склади дослідних сумішей із застосуванням ГД – 00

Сировина	Вміст компонентів, мас. %		
	Є6	Є7	H25
крейда волчєярівська	80,0	81,0	81,0
ГД – 00	8,5	6,0	6,0
пісок авдіївський	11,5	-	-
пісок Старко	-	13,0	-
пилокварц	-	-	13,0
Na ₂ SiF ₆ (понад 100%)	0,5	0,5	0,5
CaCl ₂ (понад 100%)	1,0	1,0	1,0

За мінералогічним складом ці суміші близькі, проте відрізняються від вище розглянутих із застосуванням каолінів при незначно меншому вмісті кальциту значно меншою кількістю каолініту та дещо більшим вмістом кварцу (табл. 4.18).

Таблиця 4.18.

Мінералогічний склад сумішей

Код проби	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %						
	као-лініт	кварц	польовий шпат	гідроксиди алюмінію	кальцит	доломіт	гідроксиди заліза
Є6	0,3	12,5	0,25	8,5	75,9	0,9	0,1
Є7	0,2	14,2	0,15	6,0	76,8	0,9	0,1
H25	0,3	14,4	-	6,0	76,8	0,9	0,1

Аналіз деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 4.19, 4.20, рис. 4.6), що досліджувані проби суттєво відрізняються за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ε_0' , повільної еластичної ε_2' і пластичної ε_1' т.

Структурно-механічні характеристики проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас. %)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності P_{k1} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-10}$, Дж/см ³
Є6 (37,0)	20,00	2,36	1,00	3,18	0,89	0,31	150	0,28
Є7 (37,3)	10,45	1,71	3,24	13,68	0,86	0,23	931	0,70
Н25 (37,1)	6,06	1,24	1,8	13,05	0,83	0,14	1266	0,58

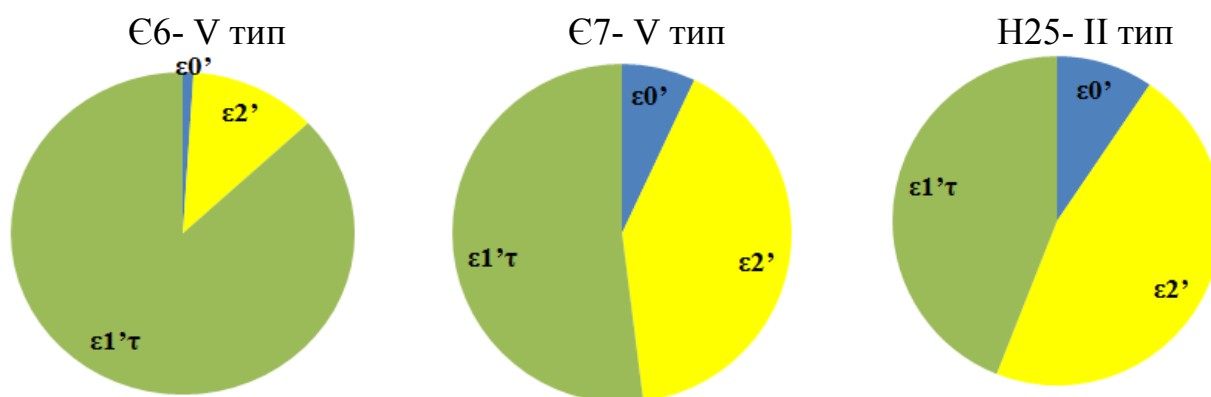


Рис. 4.6. Співвідношення деформацій і структурно-механічний тип водних систем 3-компонентних сумішей з гідроксидом алюмінію

Таблиця 4.20.

Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас.%)	умовна динамічна межа плинності P_{k2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^x \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
Є6	6,27	0,50	0,125
Є7	6,30	1,14	0,055
Н25	3,4	1,09	0,031

Проби шламу Є6 та Є7 відносяться до одного V-го типу, коли $\varepsilon_1' \tau > \varepsilon_2' > \varepsilon_0'$. Проте порівняння їх характеристик показує, що при приблизно однаковому кількісному співвідношенні сировинних компонентів заміна кварцового піску Авдіївського на Старко призводить до зростання ε_0' і ε_2' та значного зменшення $\varepsilon_1' \tau$. Тобто має місце збільшення числа контактів типів: кут - кут, кут – ребро, ребро – ребро і площа – кут, площа – ребро, площа – площа із зменшенням плинності шламу.

Збільшення показників шведівської в'язкості η_1 проби Є7 і межі плинності P_{k1} корелюється із збільшенням умовного модуля деформації E_ε або, відповідно, із збільшенням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази. Зменшення бінгамівської в'язкості η_m^X як і $\varepsilon_1' \tau$ вказує на погіршення плинності.

Порівняння характеристик проб Є7 і Н25 показує, що при однаковому кількісному співвідношенні сировинних компонентів заміна кварцового піску типу Старко на пилотварц призводить до незначних змін вказаних різновидів деформацій у водній дисперсній системі.

При цьому, згідно з уявленнями фізико – хімічної механіки дисперсних структур, більша кількість ε_0' вказує на збільшення у суспензії проби Н25 числа контактів частинок за типом кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро, а більше число ε_2' – контактів типу площа-кут, площа-ребро, площа-площа. Зменшення показників шведівської η_1 і бінгамівської η_m^X в'язкості та межі плинності P_{k1} , P_{k2} корелюється із зменшенням умовного модуля деформації E_ε .

4.3.1. Аналіз систем на основі новгород-сіверської крейди

При дослідженні водних систем трикомпонентних сумішей на основі новгород – сіверської крейди ММС-1 було оцінено вплив різновидів мінералізаторів (табл. 4.21).

Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 4.22-4.24), що за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ε_0' , повільної еластичної ε_2' і пластичної $\varepsilon_1' \tau$ проби шламу

відносяться до IV-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$. Разом з тим відзначаються суттєві відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Таблиця 4.21.

Склади сумішей на основі новгород-сіверської крейди

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %			Вміст мінералізаторів, мас.% (понад 100)		
	крейда ММС-1	каолін КС-1	Пісок кварцовий Старко	K ₂ SiF ₄	NaF	CaCl ₂
AM5	80,1	8,5	11,4	-	-	-
AM2	80,1	8,5	11,4	1,0	-	-
AM2a	80,1	8,5	11,4	-	1,0	-
AM2b	80,1	8,5	11,4	-	-	1,0

Так шлам білого цементу AM5 відрізняється від шламу Nr меншим розвитком ϵ_0' і ϵ_2' , що становлять $0,32 \cdot 10^8$ і $0,09 \cdot 10^8$ проти відповідно $0,61 \cdot 10^8$ і $0,16 \cdot 10^8$, більшим розвитком $\epsilon_1'\tau$ - $16,53 \cdot 10^8$ проти $7,02 \cdot 10^8$.

Тобто, згідно з уявленнями фізико-механічної механіки дисперсних структур, у шламі AM5 порівняно з Nr при заміні полімінеральної монтморилонітвмісної глини на суміш каоліну і кварцового піску зменшується число міцних контактів частинок типу кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро, характерних для розвитку ϵ_0' , а також типу площа-кут, площа-ребро, площа-площина, характерних для розвитку ϵ_2' .

Переважний розвиток пластичних деформацій $\epsilon_1'\tau$ вказує на підвищення плинності проб шламу. При цьому кінетична стійкість, що визначається коефіцієнтом $K_y = \epsilon_0' / C$ (де C – концентрація дисперсної фази), у випадку шламу AM5 є меншою – 0,03 проти 0,12.

Шлам AM5 характеризується меншим, ніж Nr, умовним модулем деформації E_ϵ , який вказує на силу молекулярної взаємодії та енергію зв'язку частинок дисперсної фази, що корелюється з відзначеним зменшенням кінетичної стійкості K_y та підвищенням плинності.

Таблиця 4.22.

Структурно-механічні характеристики проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас.%)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	Модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності $P_{к1}$, Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{P_{к1}}{\eta_1} \cdot 10^2$ c^{-1}	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-10}$, дж/см ³
Np (37,6)	32,6	125,4	1,40	28,5	0,21	0,05	110	2,57
AM5 (37,4)	63,4	218,1	0,77	12,1	0,23	0,06	25	1,18
AM2 (38,1)	69,06	146,97	3,79	44,9	0,32	0,08	96	4,10
AM2a (37,8)	21,04	37,90	1,45	19,46	0,36	0,07	144	1,70
AM2b (37,4)	12,13	20,89	0,25	5,37	0,37	0,05	10	0,50

Таблиця 4.23.

Розвиток деформацій в пробах цементного шламу

Код суміші	Характер деформації			Коефіцієнт стійкості ϵ_0' / C	Структурно- механічний тип
	швидка еластична $\epsilon_0' \cdot 10^8$	повільна еластична $\epsilon_2' \cdot 10^8$	пластична $\epsilon_1' \cdot \tau \cdot 10^8$		
Np	0,61	0,16	7,02	0,12	IV
AM5	0,32	0,09	16,53	0,03	IV
AM2	0,29	0,14	4,45	0,10	IV
AM2a	0,95	0,53	10,28	0,13	IV
AM2b	1,65	0,96	37,24	0,07	IV

Отримані результати експериментів дозволили виявити та порівняти вплив добавок мінералізаторів на характеристики шламу білого цементу. Очевидно, що введення 1 мас.% K_2SiF_6 в суміші AM2 практично не змінює рівень розвитку ϵ_0' у порівнянні з AM5, збільшує ϵ_2' , що вказує на певне зростання числа контактів типу площа-кут, площа-ребро, площа-

площина, зменшує $\varepsilon_1' \tau$ та відповідно плинність шламу. Збільшенню в'язкості η_1 ($44,9 \cdot 10^{-2}$ проти $12,1 \cdot 10^{-2}$) і η_m^X ($3,5 \cdot 10^{-2}$ проти $1,05 \cdot 10^{-2}$) відповідають зростання P_{k1} (3,79 проти 0,77), P_{k2} (17,23 проти 3,83) та E_ε ($4,1 \cdot 10^{-3}$ проти $1,18 \cdot 10^{-3}$).

Таблиця 4.24.

Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас.%)	умовна динамічна межа плинності P_{k2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
Нр (37,6)	4,34	0,40	0,108
АМ5 (37,4)	3,83	1,05	0,036
АМ2 (38,1)	17,23	3,51	0,049
АМ2а (37,8)	16,91	1,79	0,094
АМ2б (37,4)	3,40	0,24	0,142

Введення 1 мас.% NaF в суміші АМ2а призводить до збільшення всіх різновидів деформації: ε_0' і ε_2' - до рівня, що перевищує проби АМ2, АМ5 і Нр, $\varepsilon_1' \tau$ - до рівня, що перевищує АМ2 і Нр. При цьому у порівнянні з пробою АМ2 відносно більший розвиток пластичної деформації $\varepsilon_1' \tau$ і менші показники в'язкості η_1 і η_m^X вказують на поліпшення рухомості та плинності шламу.

При введенні 1 мас.% CaCl₂ в суміші АМ2б відзначається найменший серед досліджуваних проб рівень в'язкості, межі плинності та модуля умовної деформації. Відповідно з цим такий шлам характеризується найбільшим розвитком всіх різновидів деформацій.

Отримані експериментальні дані показують, що за рівної концентрації дисперсної фази зміни структурно-механічних і реологічних показників проби АМ5 визначаються, головним чином, відмінностями мінералогічного складу - підвищенням концентрації кальциту і каолініту у порівнянні з пробою Нр, а ефект впливу мінералізаторів залежить від хімічного складу речовин, що застосовуються, і пов'язується із зміною складу і поверхневого натягу дисперсійного середовища та відповідним зменшенням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази.

Аналіз впливу різновидів добавок-мінералізаторів на характеристиках коагуляційної структури був проведений відносно водних систем трикомпонентних сумішей із застосуванням гідроксиду алюмінію як глиноземного компонента (табл. 4.25).

Таблиця 4.25.

Склади сумішей із застосуванням гідроксиду алюмінію

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %			Вміст мінералізаторів, мас.% (понад 100)		
	крейда ММС-1	ГД-00	пісок кварцовий Старко	K_2SiF_4	NaF	$CaCl_2$
АМ	79,9	4,6	15,5	-	-	-
АМ1	79,9	4,6	15,5	1,0	-	-
АМ1а	79,9	4,6	15,5	-	1,0	-
АМ1б	79,9	4,6	15,5	-	-	1,0

Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 4.26-4.28), що за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' і пластичної $\epsilon_1'\tau$ проби шламу відносяться до IV-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_1'\tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$. Разом з тим відзначаються суттєві відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

При застосуванні гідроксиду алюмінію як глиноземвмісного компонента замість каоліну КС – 1 шлам АМ у порівнянні з АМ5 характеризується більшим розвитком ϵ_0' і ϵ_2' , $\epsilon_1'\tau$, що становлять $0,91 \cdot 10^8$ і $0,61 \cdot 10^8$, $47,39 \cdot 10^8$ проти відповідно $0,32 \cdot 10^8$ і $0,09 \cdot 10^8$, $16,53 \cdot 10^8$.

Проба шламу АМ відрізняється від АМ5 значним зменшенням шведівської η_1 і бінгамівської η_m^x в'язкості та умовного модуля деформації E_ϵ , що свідчить про зменшення числа контактів, сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази при їх однаковій загальній концентрації. Наслідком цього є зменшення статичної P_{k1} і динамічної P_{k2} межі плинності.

Переважний розвиток пластичних деформацій $\varepsilon_1'\tau$, особливо у випадку суміші АМ, вказує на підвищену плинність проб шламу. При цьому кінетична

Таблиця 4.26.

Структурно-механічні характеристики проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас. %)	Модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	Модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	Умовна статична межа плинності P_{kl} , Па	Найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	Еластичність λ	Статична пластичність $\frac{P_{kl}}{\eta_1} \cdot 10^2$, s^{-1}	Період істинної релаксації θ_1 , с	Умовний модуль деформації $E_\varepsilon \cdot 10^{-10}$, Дж/см ³
АМ5 (37,4)	63,4	218,1	0,77	12,1	0,23	0,06	25	1,18
АМ (36,9)	22,0	32,92	0,30	4,22	0,40	0,07	26	0,41
АМ1 (37,09)	13,48	44,65	0,09	2,25	0,23	0,04	22	0,22
АМ1а (37,1)	11,04	14,52	0,14	3,77	0,43	0,04	60	0,36
АМ1б (37,1)	16,72	18,31	0,06	3,32	0,48	0,02	38	0,32

Таблиця 4.27.

Розвиток деформацій в пробах цементного шламу

Код суміші	Характер деформації			Коефіцієнт стійкості ε_0'/C	Структурно-механічний тип
	швидка еластична $\varepsilon_0' \cdot 10^8$	повільна еластична $\varepsilon_2' \cdot 10^8$	пластична $\varepsilon_1'\tau \cdot 10^8$		
АМ5	0,32	0,09	16,53	0,03	IV
АМ	0,91	0,61	47,39	0,03	IV
АМ1 (37,09)	1,48	0,45	88,84	0,03	IV
АМ1а (37,1)	1,81	1,38	53,05	0,05	IV
АМ1б (37,1)	1,20	1,09	60,24	0,03	IV

Таблиця 4.28.

Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас.%)	умовна динамічна межа плинності P_{K2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
AM5 (37,4)	3,83	1,05	0,036
AM (36,9)	3,32	0,34	0,098
AM1 (37,09)	1,35	0,16	0,084
AM1a (37,1)	1,54	0,10	0,154
AM1b (37,1)	3,25	0,33	0,098

стійкість, що визначається коефіцієнтом $K_y = \varepsilon_0' / C$ (де C – концентрація дисперсної фази), у обох випадках однакова 0,03.

Отримані результати експериментів дозволили виявити та порівняти вплив добавок мінералізаторів на характеристики шламу білого цементу. Очевидно, що введення 1 мас.% K_2SiF_6 в суміш AM1 призводить до розвитку швидкої еластичної деформації у порівнянні з AM5 і AM, що пов'язується із збільшенням кількості контактів частинок типу кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро, характерних для ε_0' . Значне зростання при цьому пластичних деформацій $\varepsilon_1'\tau$ та відповідне збільшення плинності системи добре корелюється із меншими показниками в'язкості η_1 ($2,25 \cdot 10^{-2}$ проти $12,1 \cdot 10^{-2}$, $4,22 \cdot 10^{-2}$) і η_m^X ($0,16 \cdot 10^{-2}$ проти $1,05 \cdot 10^{-2}$, $0,34 \cdot 10^{-2}$), статичної P_{K1} (0,09 проти 0,77 і 0,30), і динамічної P_{K2} (1,35 проти 3,83 і 3,32) межі плинності та умовного модуля деформації E_ε ($0,22 \cdot 10^{-3}$ проти $1,18 \cdot 10^{-3}$, $0,41 \cdot 10^{-3}$).

При введенні 1 мас.% NaF в суміш AM1a спостерігається найбільший серед досліджених проб розвиток швидкої та повільної еластичних деформацій. У порівнянні з пробою AM1 деяке зменшення при цьому пластичних деформацій $\varepsilon_1'\tau$ та плинності системи корелюється із дещо більшими

показниками в'язкості η_1 , динамічної межі плинності R_{k2} , умовного модуля деформації E_ε та кінетичної стійкості.

При введенні 1 мас.% CaCl_2 в суміші AM1b рівень розвитку деформацій ε_0' і ε_2' , $\varepsilon_1'\tau$ також суттєво перевищує проби AM5 і AM, проте поступається пробі AM1a щодо швидкої та повільної еластичних деформацій.

Отримані експериментальні дані показують, що за рівної концентрації дисперсної фази зміни структурно-механічних і реологічних показників проби AM у порівнянні з пробою AM5 визначаються, головним чином, відмінностями мінералогічного складу при заміні каоліну на гідроксид алюмінію.

4.4. Вплив різновидів глиноземного компонента на структуру водних дисперсій

Склади досліджуваних сировинних сумішей при однаковому за видом та вмістом карбонатному компоненті (крейді ММС-1) кварцового піску і комплексного мінералізатору відрізняються різновидами глиноземвмісного компонента (табл. 4.29).

Таблиця 4.29.

Склади досліджуваних сумішей з мінералізаторами

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %						Вміст мінералізаторів, мас.% (понад 100)	
	крейда ММС-1	као-лін КС-1	као-лін КВФ-90	ГД-00	пісок Старко	пило-кварц	Na_2SiF_6	CaCl_2
AM2c	80,1	8,5	-	-	11,4	-	0,5	1,0
AM1c	79,9	-	-	4,6	15,5	-	0,5	1,0
H21	80,1	8,5	-	-	-	11,4	0,5	1,0
H21a	80,1	-	8,5	-	-	11,4	0,5	1,0
H22	79,9	-	-	4,6	-	15,5	0,5	1,0

Аналіз деформаційних процесів водних дисперсних систем AM2c, AM1c показав (табл. 4.30-4.32), що досліджувані проби відрізняються за характером

розвитку деформацій – швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' і пластичної $\epsilon_1'\tau$.

Таблиця 4.30.

Структурно-механічні характеристики проб цементного шлану

Код проби (вологість, мас. %)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності R_{k1} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-10}$, Дж/см ³
AM2c (37,1)	31,88	18,24	4,59	53,71	0,64	0,09	463	3,67
AM1c (37,1)	12,78	10,79	3,71	40,76	0,54	9,10	697	2,40

Таблиця 4.31.

Розвиток деформацій в пробах цементного шлану

Код суміші	Характер деформації			Коефіцієнт стійкості ϵ_0'/C	Структурно-механічний тип
	швидка еластична $\epsilon_0' \cdot 10^8$	повільна еластична $\epsilon_2' \cdot 10^8$	пластична $\epsilon_1'\tau \cdot 10^8$		
AM2c	0,63	1,1	3,72	0,18	V
AM1c	1,56	1,85	4,91	0,30	V

Таблиця 4.32.

Реологічні показники проб цементного шлану

Код проби	умовна динамічна межа плинності R_{k2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^x \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
AM2c	39,55	1,27	0,311
AM1c	36,09	4,00	0,090

Так, проби шламу АМ2с та АМ1с відносяться до V-го типу, коли $\varepsilon_1' \tau > \varepsilon_2' > \varepsilon_0'$. При цьому відзначаються деякі відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Порівняння характеристик проб АМ2с і АМ1с показує що при однаковому кількісному співвідношенні сировинних компонентів заміна каоліну КС-1 на ГД-00 призводить до зростання вказаних різновидів деформацій у водній дисперсній системі. При цьому, згідно з уявленнями фізико – хімічної механіки дисперсних структур, більша кількість ε_0' вказує на зростання у суспензії проби АМ1с числа контактів частинок за типом кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро.

Зменшення показників шведівської в'язкості η_1 проби АМ1с і межі плинності P_{K1} , P_{K2} корелюється із зменшенням умовного модуля деформації E_e або, відповідно, із зменшенням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази. Відносне зростання пластичної деформації суспензії АМ1с вказує на підвищення плинності.

Дослідження коагуляційного структуроутворення водних дисперсій трикомпонентних сировинних сумішей на основі крейди ММС-1, склад яких відрізняється за вмістом глиноземного компоненту в пробі Н21 міститься каолін КС-1, у Н21а – каолін КВФ-90, а у Н22 – гідроксид алюмінію ГД-00. При порівнянні характеристик розвитку деформацій - швидкої еластичної ε_0' , повільної еластичної ε_2' і пластичної $\varepsilon_1' \tau$ проби шламів належать до різних структурно – механічних типів: Н21 – до III-го типу, де $\varepsilon_0' > \varepsilon_1' \tau > \varepsilon_2'$, а Н21а і Н22 – до IV типу, де $\varepsilon_1' \tau > \varepsilon_0' > \varepsilon_2'$. (табл. 4.33, 4.34, рис. 4.7), проте суттєво відрізняються за числом та співвідношенням характеристик деформацій.

Так при застосуванні в складі сировинної суміші каоліну КВФ -90 замість КС-1, шлам Н21а відрізняється від Н21 зниженням ε_0' , що становить $1,36 \cdot 10^8$ проти $6,64 \cdot 10^8$, аналогічно з іншими деформаціями ε_2' - $0,52 \cdot 10^8$ проти $2,71 \cdot 10^8$, та $\varepsilon_1' \tau$ - $3,14 \cdot 10^8$ проти $5,85 \cdot 10^8$.

Тобто, згідно з уявленнями фізико-механічної механіки дисперсних структур, у відповідності з числами ε_0' шлам Н21а порівняно з Н21

Таблиця 4.33.

Структурно-механічні характеристики проб цементного шлану

Код проби (вологість, мас. %)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	Модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа пластичності P_{k1} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_e \cdot 10^{-10}$, Дж/см ³
H21 (37,7)	3,01	7,39	3,28	34,20	0,63	0,10	1598	1,32
H21a (37,1)	14,67	38,34	7,76	63,71	0,28	0,12	601	3,98
H22 (36,7)	6,59	13,80	5,50	40,04	0,32	0,14	898	2,11

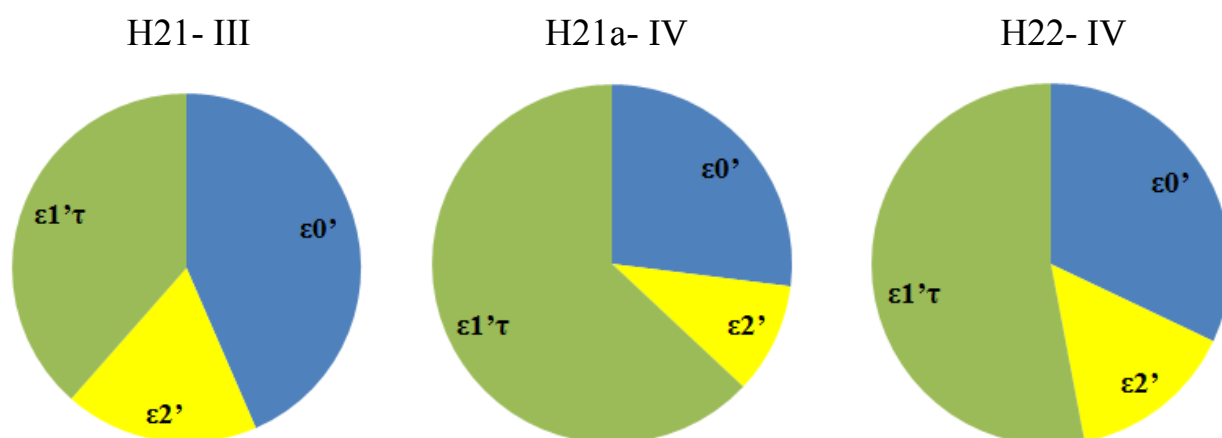


Рис. 4.7. Співвідношення деформацій і структурно-механічний тип водних систем 3-компонентних сумішей з різною алюмовмісною складовою

Таблиця 4.34.

Реологічні показники проб цементного шлану

Код проби	умовна динамічна межа плинності P_{k2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^x \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
H21	13,37	1,40	0,096
H21a	44,83	5,47	0,082
H22	32,54	4,40	0,074

характеризується меншим розвитком контактів частинок типу кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро.

Зниження пластичної деформації $\varepsilon_1'\tau$ вказує на зменшення плинності проби шламу. Збільшення показників шведівської в'язкості η_1 проби Н21а корелюється із збільшенням умовного модуля деформації E_e ($3,98 \cdot 10^{-10}$ проти $1,32 \cdot 10^{-10}$ Дж/см³) або, відповідно, із збільшенням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази. Значне зменшення показників шведівської в'язкості η_1 проби Н22 і межі плинності P_{k1} , P_{k2} корелюється із зменшенням умовного модуля деформації E_e або, відповідно, із зменшенням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази. Відносне зростання пластичної деформації суспензії Н22 вказує на підвищення плинності.

При застосуванні в складі сировинної суміші Н22 ГД-00 загальні тенденції кількісної зміни різновидів деформації у порівнянні з пробами Н21 та Н21а, то вони є проміжними, а саме ε_0' становить 3,03 проти $6,64 \cdot 10^8 - 1,36 \cdot 10^8$, $\varepsilon_2' - 1,45 \cdot 10^8$ проти $2,71 \cdot 10^8 - 0,52 \cdot 10^8$, $\varepsilon_1'\tau - 4,99$ проти $5,85 \cdot 10^8 - 3,14 \cdot 10^8$.

У відповідності з цими результатами корелюються значення бінгамівської в'язкості η_m^X .

4.5. Вплив різновидів кварцового піску на структуру водних дисперсій

Склади досліджуваних для виготовлення білого цементу сировинних сумішей (АМ1с, Н22) при однаковому за видом та вмістом карбонатному компоненті (крейді ММС-1) та глиноземвмісному (ГД-00) і комплексного мінералізатору відрізняються різновидами кварцового піску (табл.4.35).

Аналіз деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 4.36, 4.37, рис. 4.8), що досліджувані проби суттєво відрізняються за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ε_0' , повільної еластичної ε_2' і пластичної $\varepsilon_1'\tau$.

Таблиця 4.35.

Склади досліджуваних сумішей з мінералізаторами

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %				Вміст мінералізаторів, мас.% (понад 100)	
	крейда ММС-1	ГД-00	пісок Старко	пилокварц	Na ₂ SiF ₆	CaCl ₂
AM1c	79,9	4,6	15,5	-	0,5	1,0
H22	79,9	4,6	-	15,5	0,5	1,0

Так, проба шламу AM2c відноситься до V-го типу, коли $\varepsilon_1' \tau > \varepsilon_2' > \varepsilon_0'$, проба H22 - до IV-му типу, коли $\varepsilon_1' \tau > \varepsilon_0' > \varepsilon_2'$. При цьому відзначаються відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Порівняння характеристик проб AM1c і H22 показує що при однаковому кількісному співвідношенні сировинних компонентів заміна кварцового піску типу Старко на пилокварц призводить до значного зростання різновидів деформацій у водній дисперсній системі. При цьому, згідно з уявленнями фізико – хімічної механіки дисперсних структур, більша кількість ε_0' вказує на зростання у суспензії проби H22 числа контактів частинок за типом кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро.

Таблиця 4.36.

Структурно-механічні характеристики проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас.%)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	Модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа пластичності P_{kl} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність λ	статична пластичність $\frac{P_{kl}}{\eta_1} \cdot 10^2$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_\varepsilon \cdot 10^{-10}$, Дж/см ³
AM1c (37,1)	12,78	10,79	3,71	40,76	0,54	9,10	697	2,40
H22 (36,7)	6,59	13,80	5,50	40,04	0,32	0,14	898	2,11

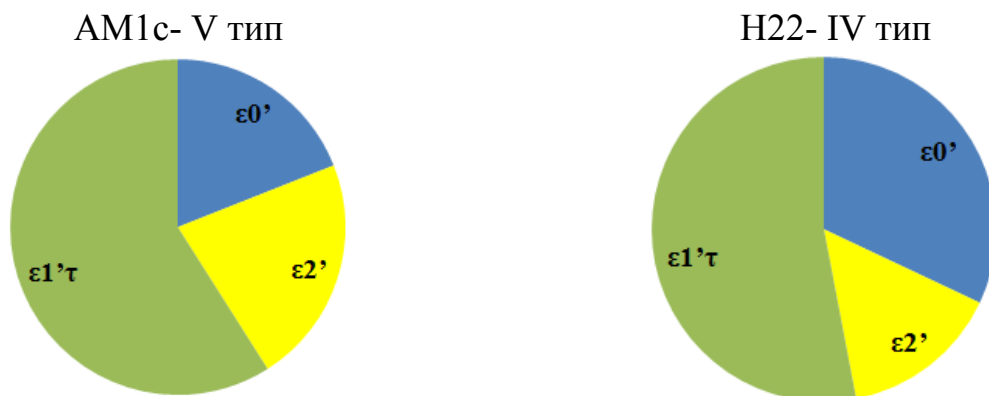


Рис. 4.8. Співвідношення деформацій і структурно-механічний тип водних систем 3-компонентних сумішей з різновидами кварцового піску

Таблиця 4.37.

Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби	умовна динамічна межа плинності R_{K2} , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m \cdot 10^{-2}$, Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹
AM1c	36,09	4,00	0,090
H22	32,54	4,40	0,074

Зменшення показників шведівської в'язкості η_1 проби H22 і межі плинності R_{K2} корелюється із зменшенням умовного модуля деформації E_e або, відповідно, із зменшенням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази. Відносне зростання пластичної деформації суспензії H22 вказує на підвищення плинності.

4.6. Висновки

1. Регулювання параметрів коагуляційної структури водних дисперсних систем, в тому числі цементного шламу є важливою умовою оптимізації технологічних параметрів виробництва білого портландцементу мокрим і комбінованим способами.

2. Структурно-механічні та реологічні характеристики шламу як водної дисперсної системи залежать від хіміко-мінералогічного складу, властивостей

поверхні, розміру частинок і концентрації дисперсної фази, хімічного складу та властивостей дисперсійного середовища.

2.1. Варіювання різновидів крейди, алюмо- і кремнеземвмісних матеріалів різного ступеню збагачення у сировинній суміші є вагомим фактором впливу на коагуляційне структуроутворення і технологічні властивості шламу білого цементу, дозволяє регулювати в'язкість, плинність і кінетичну стійкість як важливих технологічних параметрів:

- 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, бінгаміська 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, бінгаміська η_m^X – у 3,1 раза, умовний модуль деформації E_ϵ – у 2,9 раза.

3. Застосування речовин-мінералізаторів, необхідних для інтенсифікації спікання клінкеру при випалі, має враховуватись як фактор впливу на показники коагуляційної структури водних систем вихідної сировинної суміші - шламу. При цьому ступінь ефекту залежить від різновиду мінералізатору 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, бінгаміська η_m^X – у 4,4 рази проти 1,1, умовний модуль деформації E_ϵ – у 2,4 рази проти 1,3.

При цьому зменшення в'язкості та поліпшення плинності шламу вказує на можливість зменшення його вологості як фактору ресурсозбереження в технології виробництва білого цементу мокрим або комбінованим способом.

4. За рівною концентрацією дисперсної фази (63 %) шлам із розроблених складів 3-комонентної суміші для виготовлення клінкеру білого портландцементу 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 $K_c = 0,30-0,71$.

РОЗДІЛ 5

ФАЗОВИЙ СКЛАД, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ БІЛОГО ЦЕМЕНТУ

Хіміко-мінералогічний склад сировинних сумішей є важливим фактором структуроутворення на всіх стадіях технологічного процесу виробництва силікатних матеріалів, в тому числі цементу. При цьому відомо, що фазовий склад клінкеру, який формується у процесі високотемпературної обробки сировинної суміші, у значному ступені визначає характеристики цементу. Проведені у зв'язку з цим дослідження дозволили виявити певні особливості структурних перетворень і формування фазового складу клінкеру з досліджуваних сировинних сумішей при їх випалі [131, 134, 171-173, 193-200].

5.1. Термодинамічний аналіз фазоутворення при випалі клінкеру

Потенційні напрямки та вірогідність утворення кристалічних фаз при випалі досліджуваних сировинних сумішей було оцінено із застосування методів термодинамічного аналізу силікатів [75].

Хімічний склад досліджуваних сировинних сумішей на основі крейди для виготовлення білого портландцементного клінкеру суттєво відрізняється від складу для отримання клінкеру сірого цементу більшим вмістом Al_2O_3 (3,91-6,08 проти 2,91 мас.%) і меншим Fe_2O_3 (0,10-0,24 проти 2,20 мас.%). Аналіз цих складів свідчить про їх належність до п'ятикомпонентної оксидної системи (як мінімум, без урахування SO_3) $C - M - A - F - S$. При цьому у складах превалює вміст оксидів C , A і S (табл. 5.1). Тому проекції цих складів на трикомпонентну систему $C - A - S$ найбільш вірогідно належать елементарному трикутнику $C_3S - C_2S - C_3A$, що вказує на термодинамічну стабільність C_3S , C_2S і C_3A у фазовому складі клінкеру, що аналізується.

У шестикомпонентній системі $C - M - F - F' - S$ (FeO – слід розглядати як вірогідний оксид при технологічних варіаціях окисно-відновлювальних умов

режиму випалу) вказана трифазна комбінація присутня лише в 2-х гексатопах з 132 наявних [76]:

№ 4 М – F' - C₃ S – C₂ S – C₃A – F' F (молярний V, %о= 10),

№ 5 М – C₃ S – C₂ S – C₃A – C₄AF - F' F (молярний V, %о= 2).

Відповідно, слід вважати C₂AS, C₁₂A₇, C-F, S метастабільними в гетерофазних складах клінкеру. Утворення метастабільних сполук у клінкері обумовлено або нерівноважною кристалізацією розплаву, або незавершеністю твердофазних реакцій обміну при випалі сировинних сумішей.

У даному аналізі визначалась наявність твердофазних реакцій обміну, здатних забезпечити термодинамічну перевагу синтезу вище зазначених сполук при температурі випалу до 1673 К.

Можливість синтезу комбінацій сполук визначали за напрямком протікання твердофазних реакцій, що задаються знаком зміни вільної енергії Гіббса (ΔG) в залежності від температури (Т): «-» зліва – направо, «+» - справа – наліво.

Значення ΔG для реперних температур в інтервалі от 1800 до 1700 К розраховували за внеском змін теплоємності (C_p) сполук у відповідні температурні залежності змін ентальпії та ентропії за методикою С.М. Логвинкова [77] із застосуванням відомих термодинамічних даних ([76, 78]. У вихідних реагентах модельованих реакцій враховували сполуки, що складають термодинамічно стабільну комбінацію фаз (C₂S, C₃S, C₃A), а також A₃S₂, якій починає утворюватися з глинистих компонентів сировинної суміші при температурі понад 700 К. Як залізовмісний реагент обрано гематит α -Fe₂O₃, з урахуванням окисних умов випалу клінкеру та зменшення складності моделювання шляхом виключення з розгляду вюстита – FeO. Враховано, що відсутність кристалічних сполук з оксидами магнію та сірки вказує на їх залучення до складу розплаву. Вказані припущення дозволили спростити систему, що аналізується, до чотирикомпонентної, змодельовати рівняння твердофазних реакцій обміну та розрахувати залежності $\Delta G = f(T)$.

Результати розрахунків (табл. 5.1) вказують на термодинамічну можливість утворення $C_{12}A_7$, C_2AS , C_4AF , CF і S 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 ді- та трикальцієвим силікатами до утворення в продуктах реакцій геленіту та кремнезему (реакції № 4 – 5).

Твердофазні реакції, що моделюються в концентраційному просторі чотирикомпонентної системи $C - A - F - S$ (реакції № 6 – 9), мають термодинамічну заборону на розвиток у прямому напрямку (оборотність реакції № 8 навряд чи може розглядатися як реально реалізована через низьку дифузійну рухомість катіонів при температурі до 900 K).

З реакцій, що забезпечують (головним чином у клінкері сірого цементу) синтез в продуктах взаємодії залізовмісних фаз, термодинамічно можливі реакції № 10 и № 11, в яких утворюються в значній кількості геленіт та кремнезем, а монокальцієвий феррит і браунміллерит – в суттєво меншій кількості.

У трикомпонентній системі $C - A - F$ утворення браунміллериту в комбінації з монокальцієвим ферритом і майєнітом термодинамічно можливо по реакції № 12. Взаємодія по реакції № 12 можлива до температури оборотності (близько 1623 K) з утворенням значної кількості CF , що позитивно впливає на розвиток реакції (у порівнянні з реакцією № 13, де при відсутності в продуктах CF реакція є термодинамічно невігідна: $\Delta G > 0$).

Реакції № 14 і 15 показують, що комбінація фаз гематит – дікальцієвий силікат – трикальцієвий силікат є термодинамічно більш стабільною, ніж комбінація монокальцієвий феррит – кремнезем. При взаємодії гематиту з трикальцієвим силікатом є термодинамічно вірогідним синтез монокальціє-

Таблица 5.1.

Результаты термодинамических расчетов твердофазных реакций

	Реакция	ΔG , кДж/моль при T, K									
		800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700
1	$40C_3A+9A_3S_2=$ $18C_2AS+7C_{12}A_7$	-3107,55	-3107,55	-3107,55	-3107,55	-3107,55	-3107,55	-3107,55	-3107,55	-3107,55	-3107,55
2	$20C_3A+3A_3S_2=$ $C_2AS+4C_{12}A_7+5C_2S$	836,56	-836,56	-836,56	-836,56	-836,56	-836,56	-836,56	-836,56	-836,56	-836,56
3	$33C_3A+6A_3S_3=$ $9C_2AS+6C_{12}A_7+3C_3S$	-2029,89	-2029,89	-2029,89	-2029,89	-2029,89	-2029,89	-2029,89	-2029,89	-2029,89	-2029,89
4	$3C_2S+A_3S_2=$ $3C_2AS+2S$	-149,05	-149,05	-149,05	-149,05	-149,05	-149,05	-149,05	-149,05	-149,05	-149,05
5	$2C_3S+ A_3S_2=$ $3C_2AS+5S$	-4602,42	-4602,42	-4602,42	-4602,42	-4602,42	-4602,42	-4602,42	-4602,42	-4602,42	-4602,42
6	$F+A_3S_2+5C_2S=$ C_4AF+2C_3A+7S	6415,65	6415,65	6415,65	6415,65	6415,65	6415,65	6415,65	6415,65	6415,65	6415,65
7	$F+A_3S_2+4C_2S=$ C_4AF+2C_2AS+4S	3522,17	3522,17	3522,17	3522,17	3522,17	3522,17	3522,17	3522,17	3522,17	3522,17
8	$3F+4C_3A+C_2S=$ $3C_4AF+C_2AS$	305,72	305,72	305,72	305,72	305,72	305,72	305,72	305,72	305,72	305,72
9	$2F+C_3A+C_2S=$ $C_4AF+CF+S$	1043,46	1043,46	1043,46	1043,46	1043,46	1043,46	1043,46	1043,46	1043,46	1043,46
10	$2F+21A_3S_2+64C_2S=$ $63C_2AS+2CF+43S$	-453,91	-498,22	-532,40	-557,49	-575,31	-585,90	-590,25	-588,80	-582,36	-571,12
11	$F+31A_3S_2+94C_2S=$ $92C_2AS+C_4AF+64S$	-824,30	-881,15	-923,63	-953,41	-973,27	-983,33	-985,16	-979,42	-967,36	-949,33
12	$F+8C_3A=$ $C_{12}A_7+C_4AF+8CF$	-285,36	-264,38	-239,55	-210,95	-178,64	-142,65	-103,02	-59,76	-12,90	37,56
13	$9F+16C_3A=C_{12}A_7+9C_4AF$	2,86	97,00	197,58	303,84	415,25	531,34	651,77	776,24	904,50	1036,33
14	$2F+C_2S=2CF+S$	48,14	50,00	52,75	56,42	61,02	66,57	73,10	80,62	89,13	98,65
15	$3F+C_3S=3CF+S$	35,52	38,62	43,09	48,96	56,25	65,00	75,21	86,92	100,14	114,87
16	$F+C_3S=CF+C_2S$	-12,62	-11,38	-8,66	-7,46	-4,77	-1,57	2,11	6,30	11,01	16,22

вого ферриту в комбінації з кремнеземом до 1373 К, а при підвищенні температури більш стабільною слід вважати комбінацію фаз F – C_3S .

Таким чином, модельовані твердофазні реакції обміну та аналіз термодинамічної вірогідності їх протікання показали можливі напрямки формування кристалічних фаз, в тому числі $C_{12}A_7$, C_2AS , при випалі білого портландцементного клінкеру з досліджуваних сировинних сумішей.

5.2. Структуроутворення при випалі виробничих сировинних сумішей

На цьому етапі цієї роботи були отримані базові дані щодо фазового складу клінкеру з сировинних сумішей, що застосовуються в діючому в Україні за мокрим способом виробництві портландцементу на ПАТ «ЮГцемент» (проба Nr) і ПАТ «Волинь-Цемент» (проба Zd).

Досліджувані суміші відрізняються основними сировинними компонентами: клінкер Nr виготовляється на основі системи вапняк – полімінеральна глина, клінкер Zd - на основі системи крейда – полімінеральна глина.

За отриманими даними рентгенофазового аналізу за мінералогічним складом сировинна суміш Zd відрізняється від Nr більшим вмістом кальциту, каолініту і гідрослюди (рис. 5.1, 5.2).

Вказані відмінності складу трикомпонентних виробничих сировинних сумішей значно впливають на фізико – хімічні процеси, що мають місце при випалі клінкеру. Так, за даними комплексного термічного аналізу (рис. 5.3) проба суміші Zd на основі крейди та з відповідно більшим, ніж у випадку Nr на основі вапняку, вмістом кальциту відзначається руйнуванням ґратки $CaCO_3$ при відносно більшій температурі.

В пробі Zd у порівнянні з Nr максимум ендотермічного ефекту, пов'язаного з руйнуванням ґратки кальциту, починається при 800 проти 750°C і завершається при 940 проти 905°C з максимумом при 880 проти 860°C.

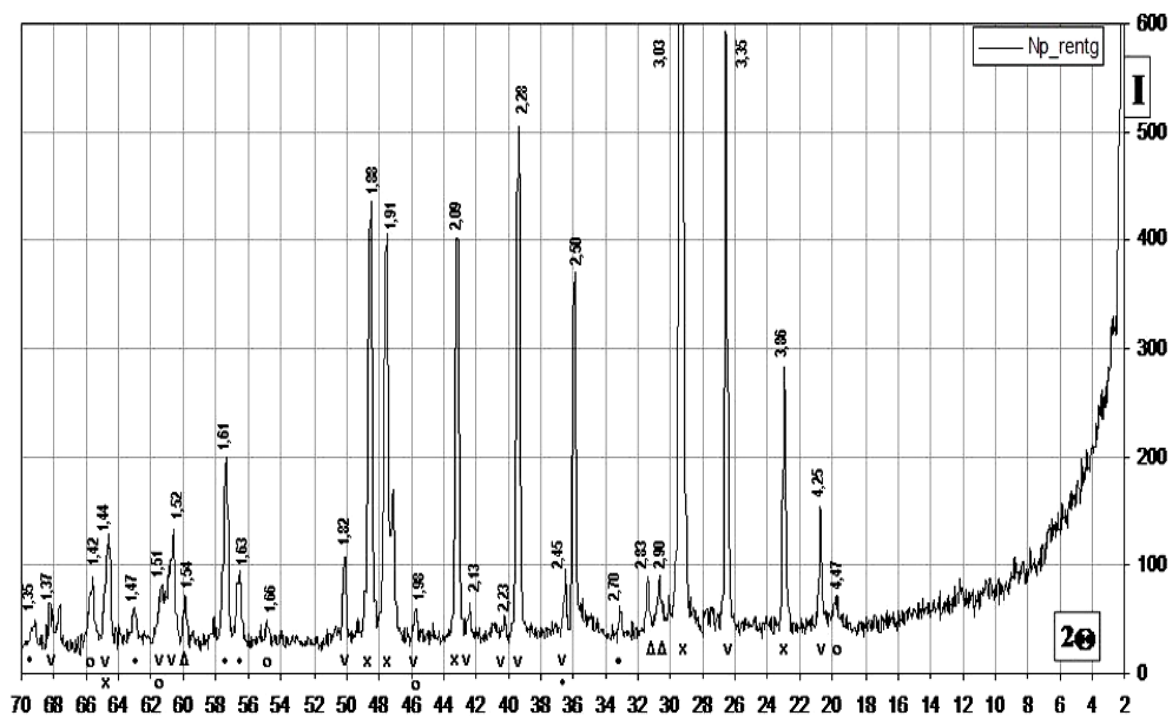


Рис. 5.1. Дифрактограма сировинної суміші Np

Позначення: x кальцит, v кварц, Δ польовий шпат, o гідроксид, ● гематит

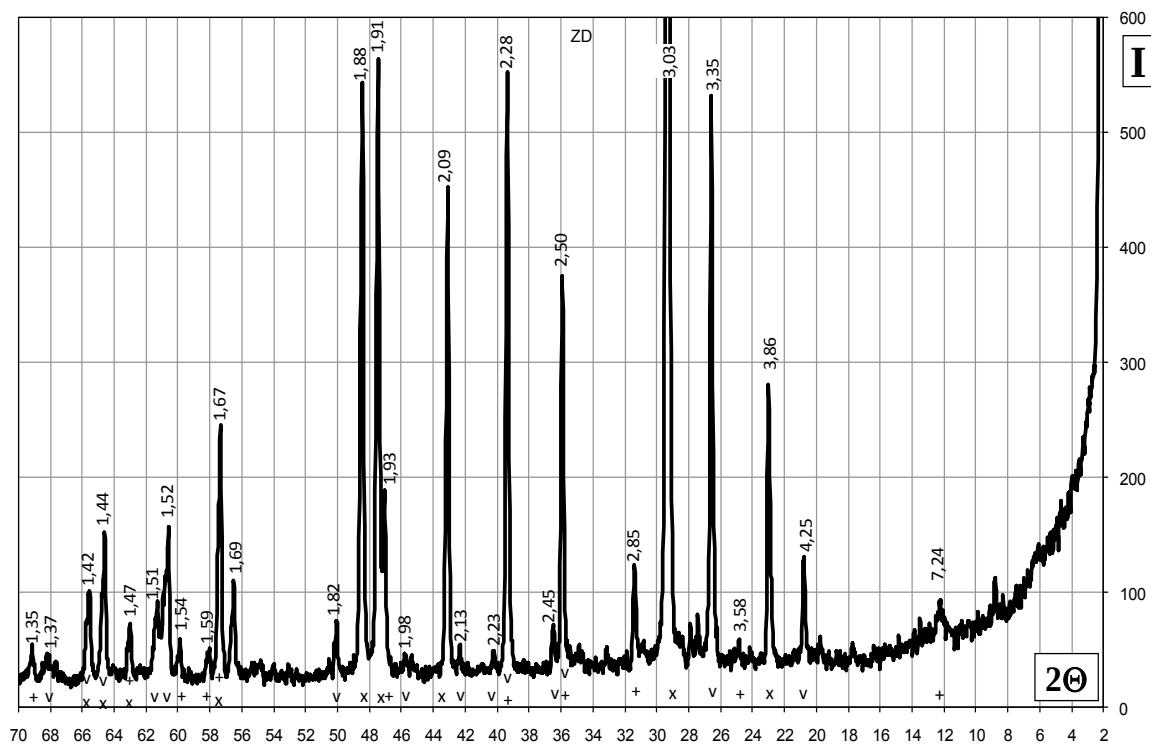


Рис. 5.2. Дифрактограма сировинної суміші Zd

Позначення: x кальцит, v кварц, + каолінит

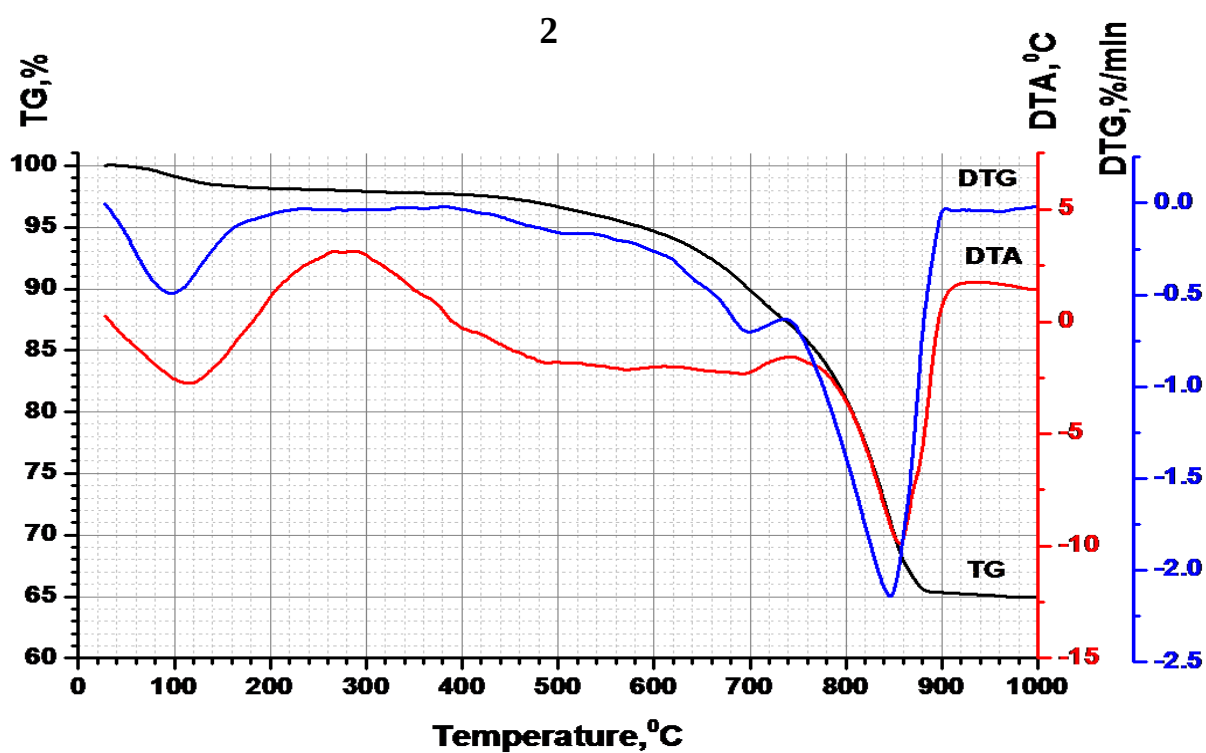
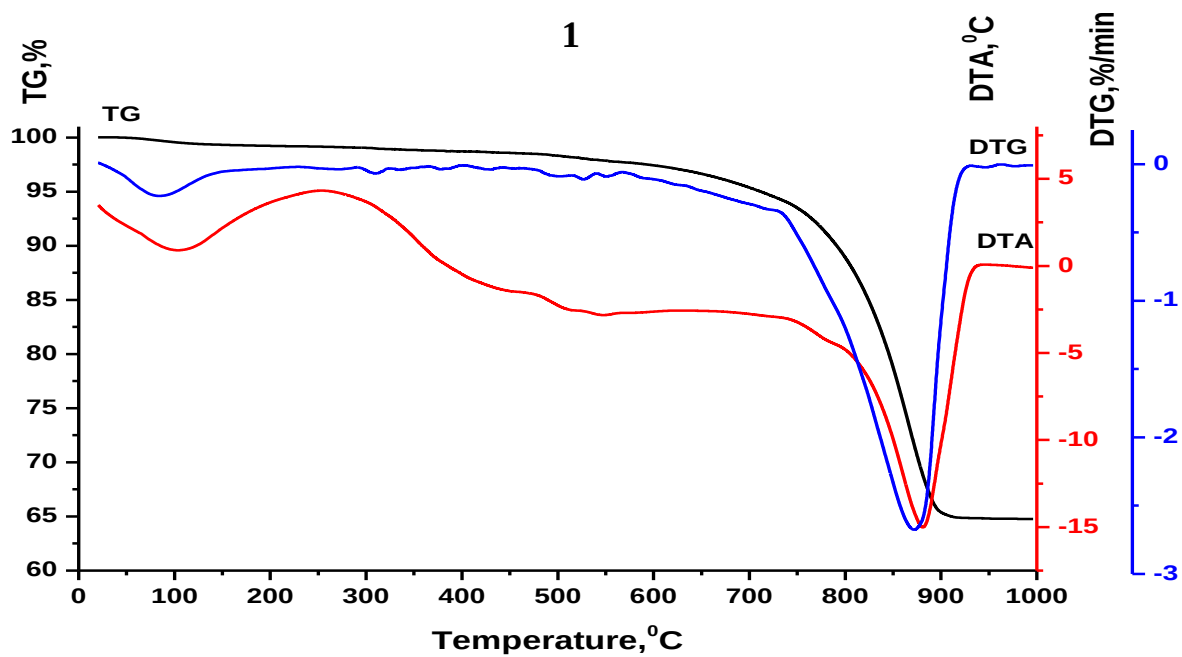


Рис. 5.3. Результати термічного аналізу сумішей Zn (1) та Ni (2)

Щодо глинистих компонентів цих сумішей, то обидві проби характеризуються незначним вмістом каолініту при дещо більшій кількості монтморилоніту у пробі Nr.

Із підвищенням ступеню термічної обробки сировинної суміші має місце фізико-хімічна взаємодія продуктів руйнування породоутворюючих мінералів з утворенням кристалічних сполучень силікатів і алюмінатів кальцію, ферро- та алюмоферрокальцитів (рис. 5.4, 5.5).

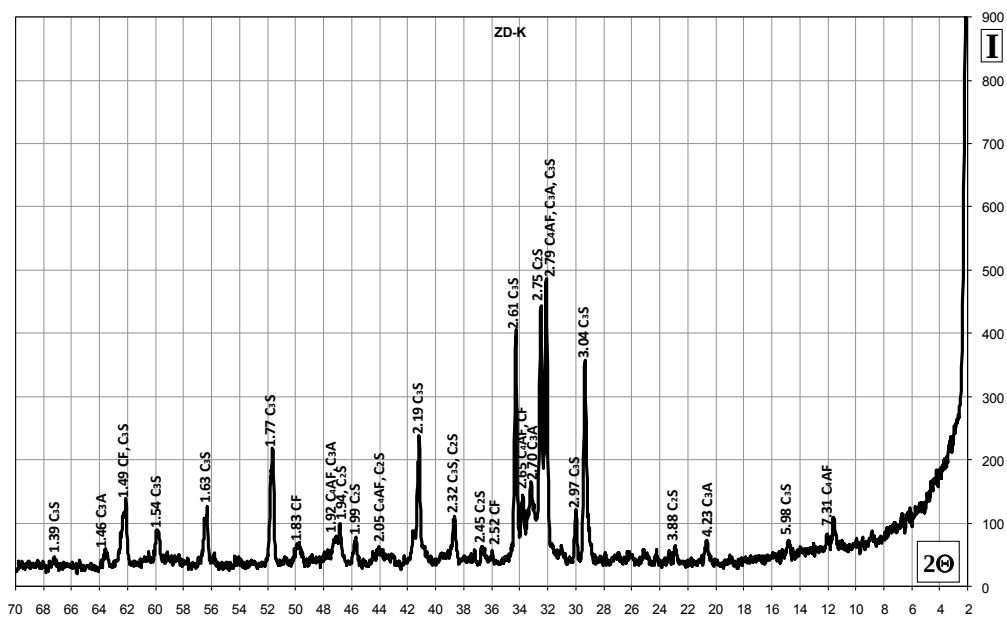


Рис. 5.4. Дифрактограма клінкеру Zd після випалу на 1450⁰С

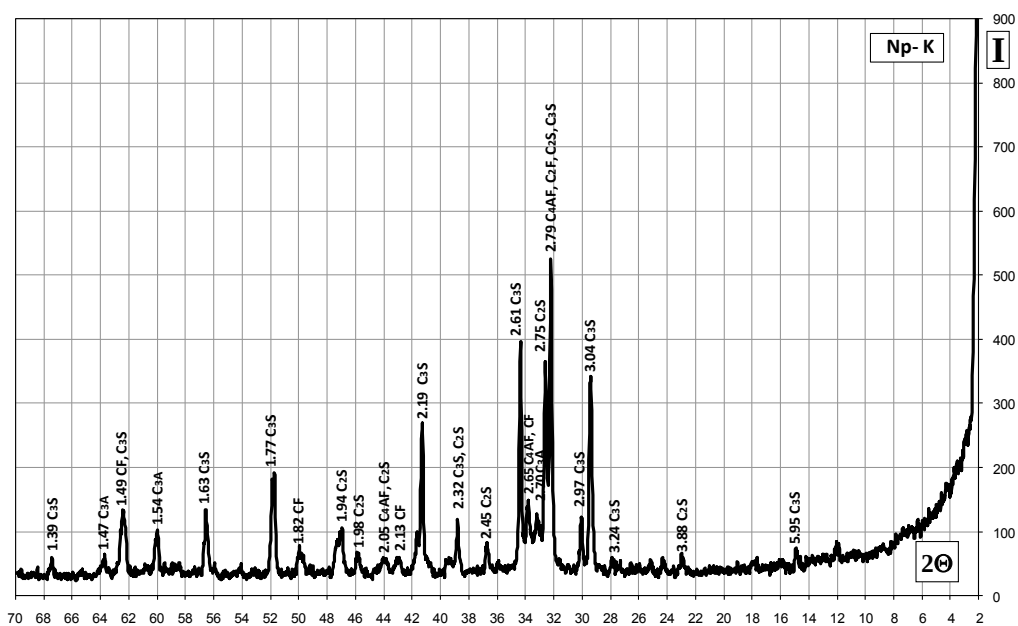


Рис. 5.5. Дифрактограма клінкеру Nr після випалу на 1450⁰С

Після випалу у обертовій печі на максимальну температуру 1450°C проби клінкеру Np і Zd характеризуються аналогічним якісним і кількісним вмістом кристалічних фаз, в тому числі залізовмісних CF, C_4AF , що впливають на колір матеріалу

5.3 Аналіз структуроутворення трикомпонентних сумішей на основі волчегорівської крейди

Зміна складу трикомпонентних сировинних сумішей (табл. 4.14) значно впливає на фізико – хімічні процеси, що мають місце при випалі (рис. 5.6). Як вище відзначалось (табл. 4.15) за мінералогічним складом суміші Є5 і Н24 відрізняються від Є1 дещо більшим вмістом кальциту, меншим – каолініту і польового шпату та суттєво меншим – гідроксидів заліза і рутилу.

За даними комплексного термічного аналізу при заміні каоліну KB-3 на KC-1 і авдіївського піску на пісок старко вказані проби сумішей у порівнянні з Є1 характеризується зміщенням максимуму ендотермічного ефекту, пов'язаного з руйнуванням ґратки кальциту в область менших температур: починається при температурі 760°C і завершається при температурі 920°C з максимумом при 855°C , а у випадку Є1 починається при температурі 770°C і завершується при температурі 950°C з максимумом 890°C .

Процес руйнування ґратки каолініту характеризується температурним максимумом 550°C у випадку Є1, та 560°C у випадку Є5. При цьому у випадку Є1 процес починається при 510°C і завершується при 600°C , у випадку Є5 починається при 495°C і завершується при 585°C , а у випадку Н24 починається при 505°C і завершується при 575°C .

За даними рентенофазового аналізу (рис. 5.7-5.9) при аналогічному якісному вмісті кристалічних фаз у пробах клінкеру досліджуваних сумішей відзначаються певні відмінності в інтенсивності їх утворень і ступені морфологічної досконалості.

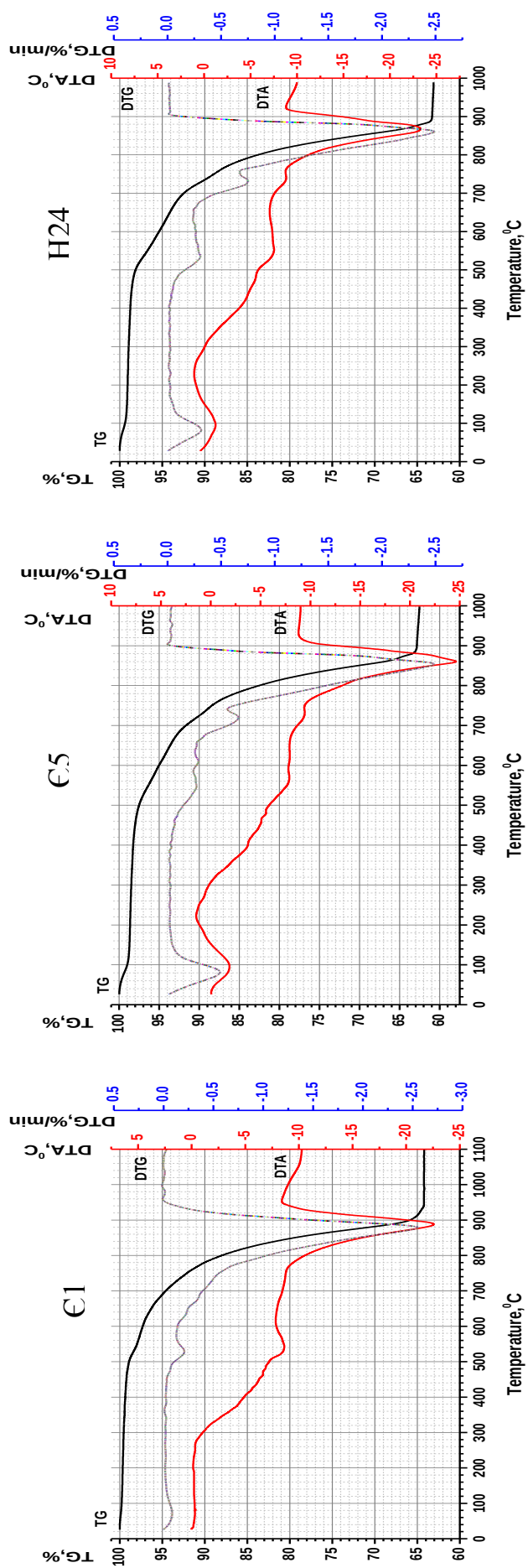


Рис. 5.6. Результати термічного аналізу сумішей на основі волчярівської крейди з різновидами каоолінів

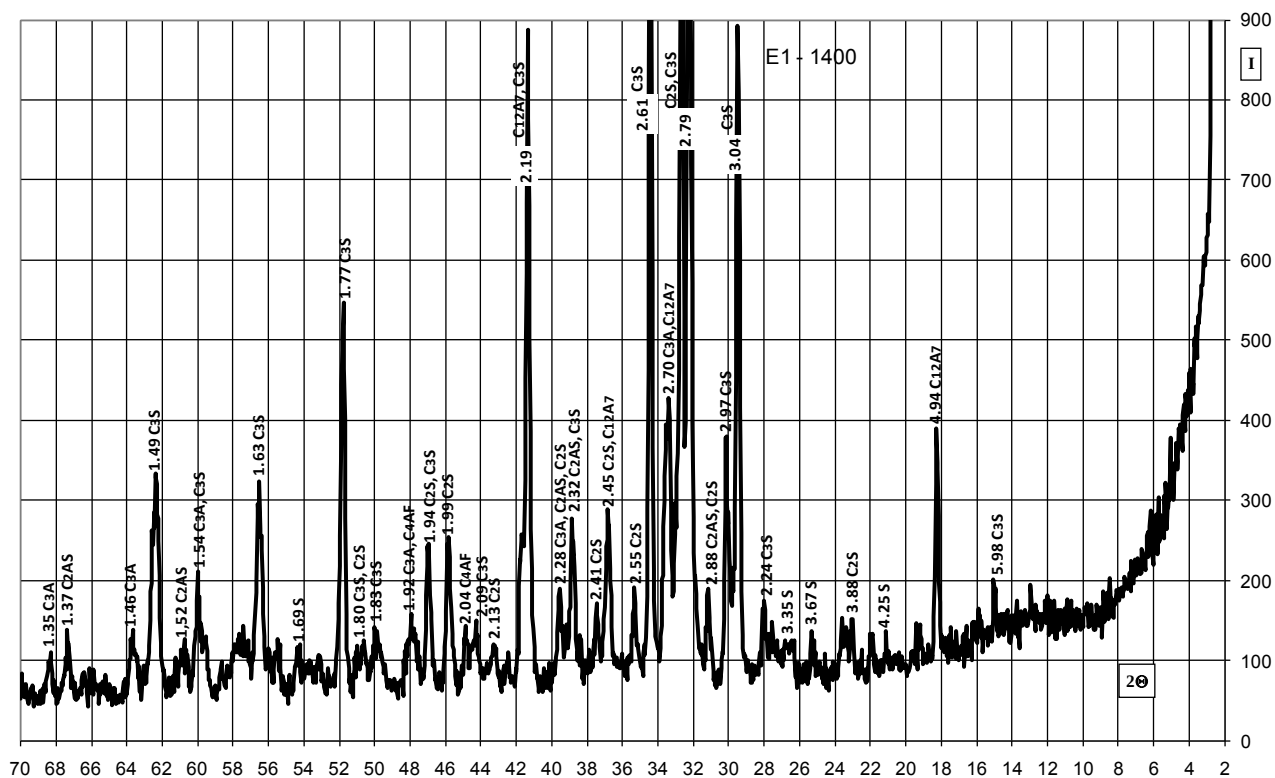


Рис. 5.7. Дифрактограма клінкеру Є1 після випалу на 1400°C

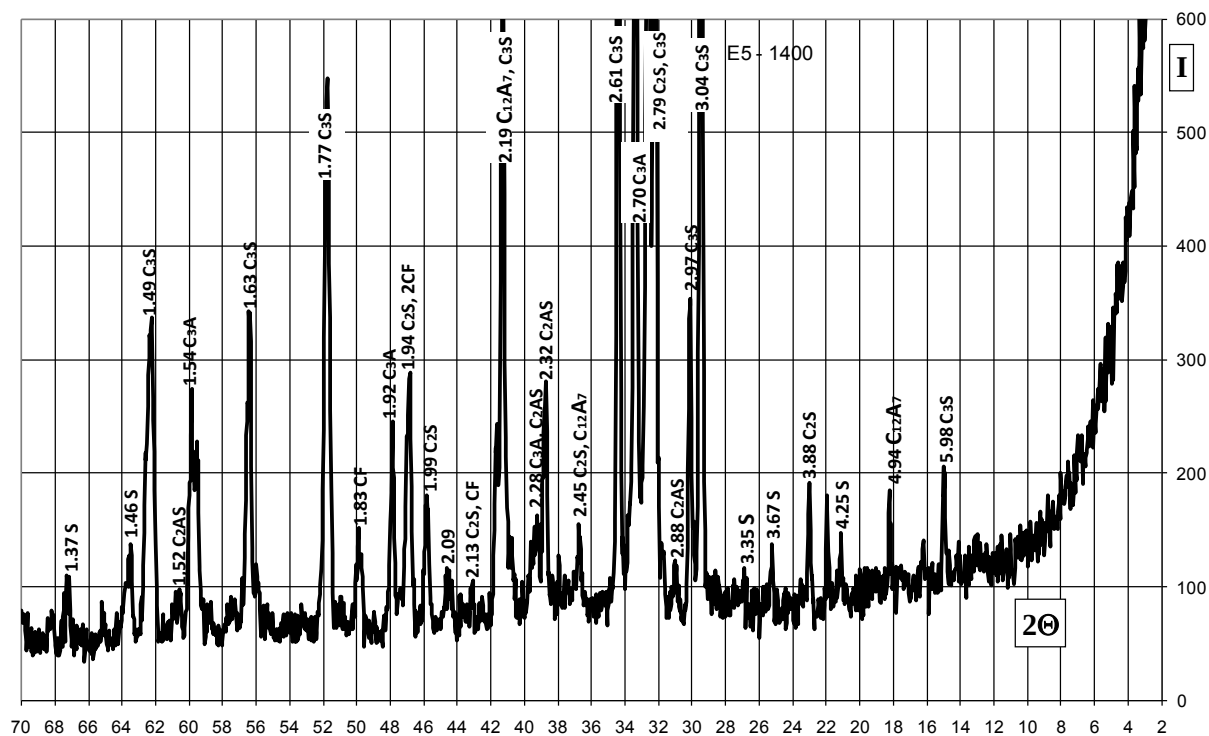


Рис. 5.8. Дифрактограма клінкеру Є5 після випалу на 1400°C

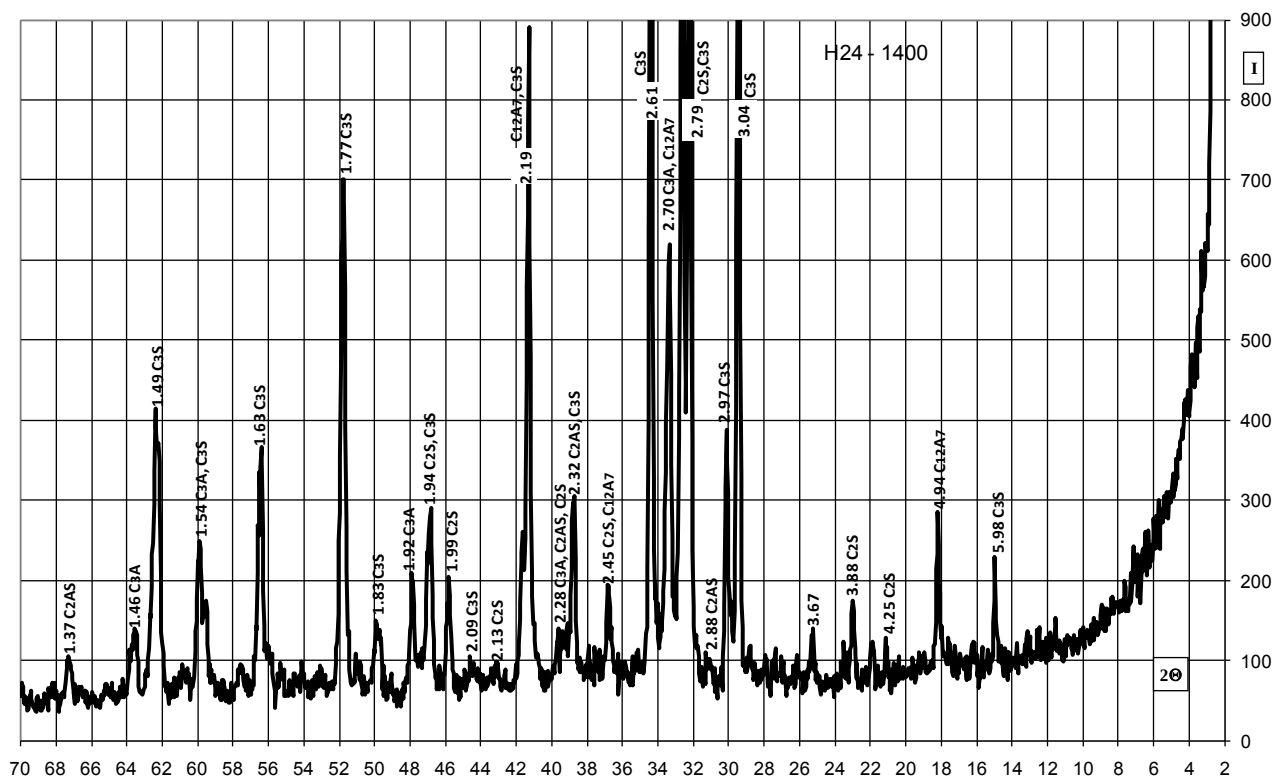


Рис. 5.9. Дифрактограма клінкеру Н24 після випалу на 1400⁰С

Так, після випалу на максимальну температуру 1400 °С проба Є5 при застосуванні каоліну КС-1 та піску старко відрізняється від Є1 значним зменшенням вмісту майєніту, беліту, інтенсифікацією утворень аліту, трикальцієвого алюмінату. При застосуванні каоліну КВФ-90 та пилло кварцу проба клінкеру Н24 відзначається подальшою інтенсифікацією утворень аліту.

За отриманими експериментальними даними і розрахунками проби клінкеру Є5, Н24 відрізняються від Є1 значно меншим вмістом барвних оксидів та відповідно більшою білизною (табл. 5.2). За основними параметрами клінкер Є5, Н24 при однаковому коефіцієнті насичення $KH=0.95$, кремнеземному модулі відрізняються від Є1 суттєво більшим числом глиноземного модуля.

При найменшому вмісті барвних оксидів і відповідно більшій білизні проби Є5, Н24 відзначаються найбільшим вірогідним розвитком трикальцієвого силікату C_3S (73.0 проти 62.22%), суттєво меншим розвитком двухкальцієвого силікату C_2S (9.72 проти 20.12%), та залізовмісної фази C_4AF (0.49 проти 1.12%).

Розрахункові характеристики клінкеру

Код проби	Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %	Характеристики клінкеру			Вміст кристалічних фаз, %			
		КН	n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Є1	0.47	0.90	3.50	17,05	62,22	20,12	16,09	1,12
Є5	0.29	0.95	3.49	39,44	73,00	9,72	16,45	0,49
H24	0.20	0.95	3.50	39,37	73,00	9,72	16,42	0,49

При застосуванні в складі трикомпонентних сумішей гідроксиду алюмінію ГД-00 як глиноземвмісного компоненту, проби Є7, Н25 відрізняються від Є6 дещо більшим вмістом кварцу, Н25 відзначається практичною відсутністю домішок польового шпату (табл. 4.21, 4.22).

Аналогічно наведеним вище даним повного термічного аналізу для проб Є5 і Н24 трикомпонентні суміші із застосуванням гідроксиду алюмінію як глиноземного компоненту відзначається зміщенням максимуму ендотермічного ефекту, пов'язаного з руйнуванням ґратки кальциту, в область менших температур. Так, у випадку Н25 (рис. 5.10) максимум ендоефекту має місце при 865°C проти 890°C для Є1.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 5.11-5.13) після випалу на 1400 °C проби характеризуються близьким якісним фазовим складом при певній різниці у кількісному співвідношенні складових фаз.

Так, проби Є7, Н25 у порівнянні з Є6 при зменшенні вмісту ГД-00 і заміні піску авдіївського на Старко і пилотварц відзначаються зменшенням кількості майєніту та трикальцієвого силікату (C₃S) при деякому збільшенні утворень двокальцієвого силікату.

За отриманими експериментальними даними і розрахунками проби клінкеру Є6, Є7 при однаковому коефіцієнті насичення КН=0.95 характеризуються близькими значеннями прогнозного вмісту кристалічних фаз (табл. 5.3).

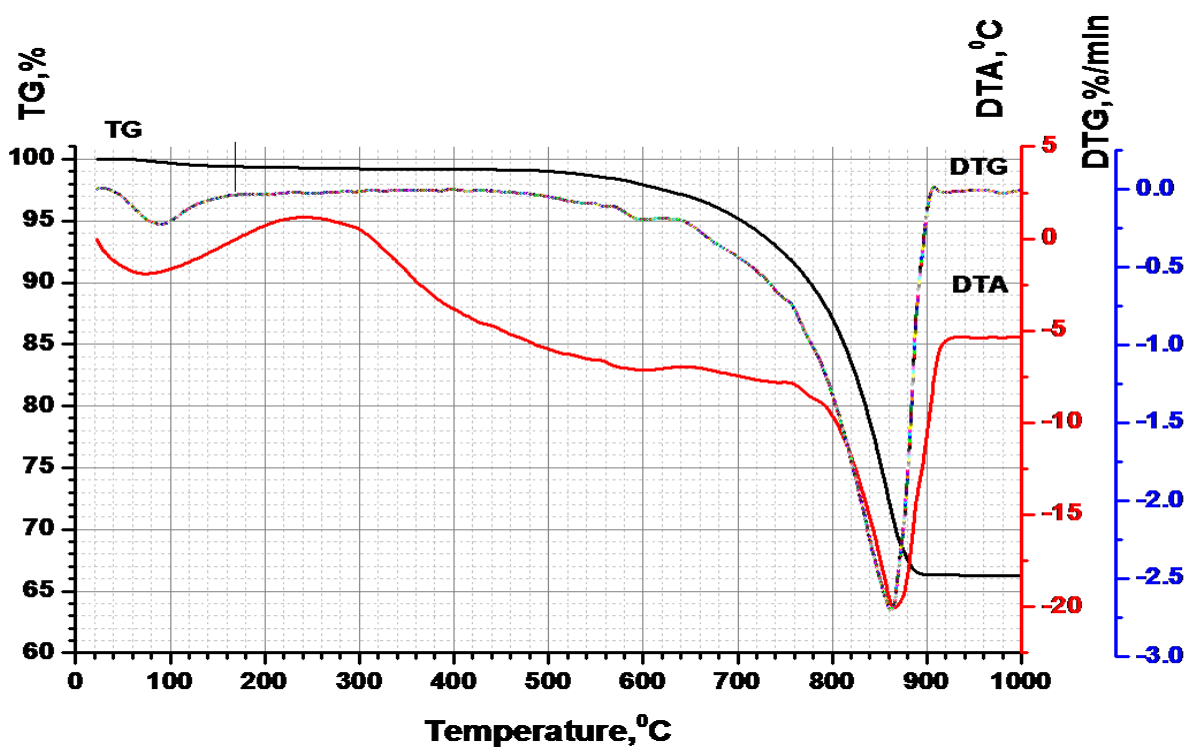


Рис. 5.10. Результати термічного аналізу суміші Н25

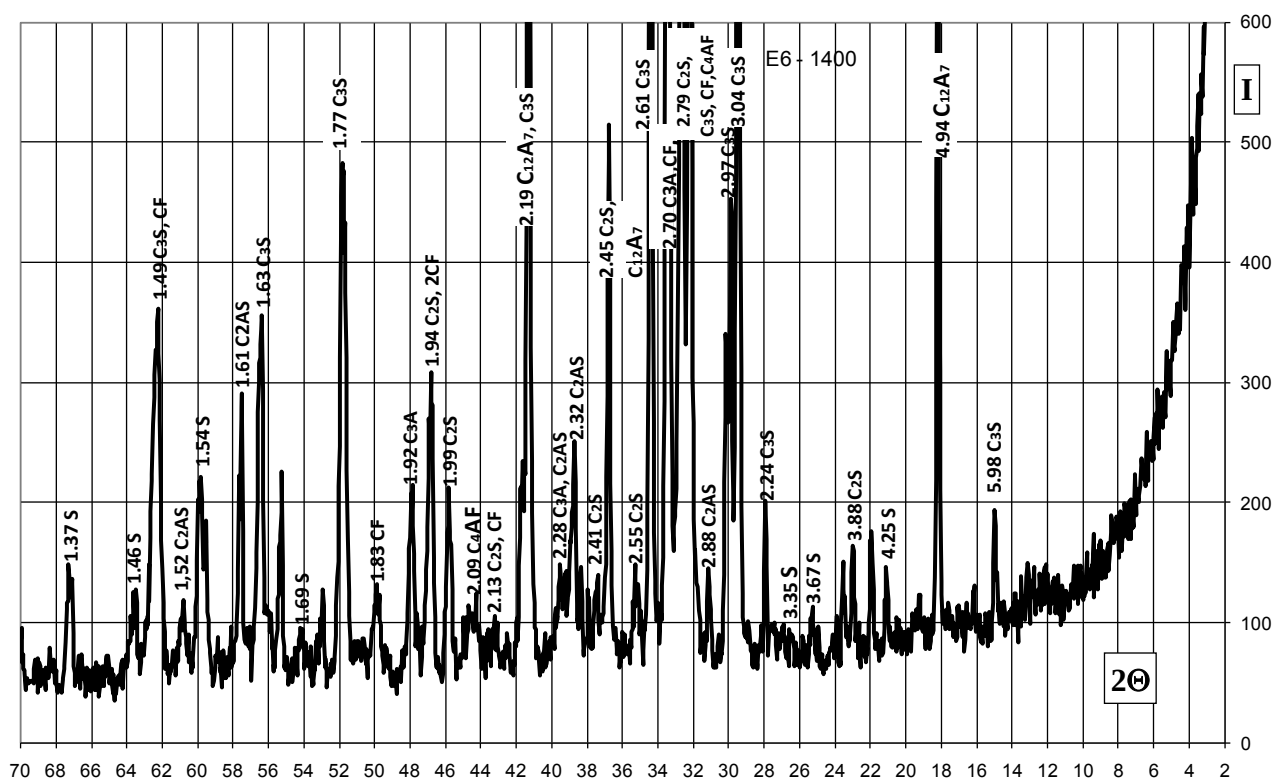


Рис. 5.11. Дифрактограма клінкеру С6 після випалу на 1400°C

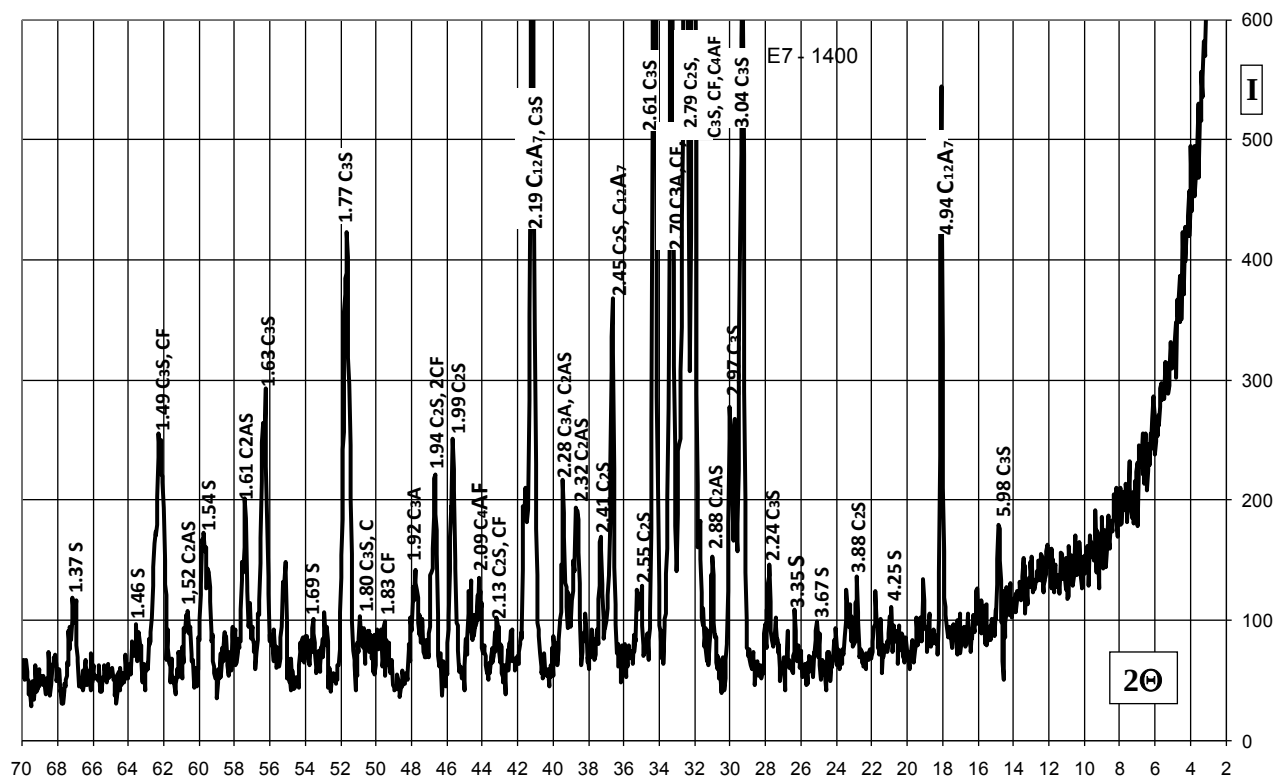


Рис. 5.12. Дифрактограма клінкеру Є7 після випалу на 1400⁰С

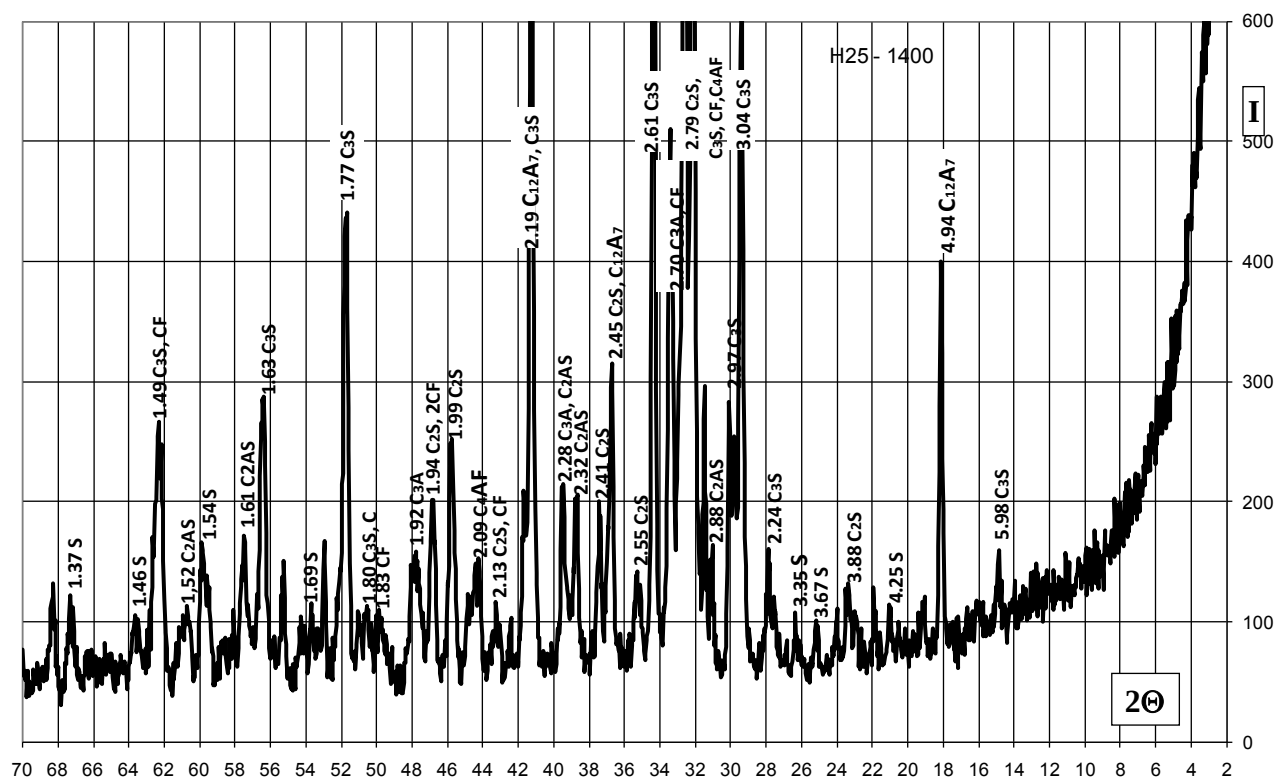


Рис. 5.13. Дифрактограма клінкеру Н25 після випалу на 1400⁰С

Розрахункові характеристики клінкеру

Код проби	Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %	Характеристики клінкеру			Вміст кристалічних фаз, %			
	Сума Σ	КН	n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Є6	0.14	0.95	3.00	51.36	70.96	9.45	18.82	0.43
Є7	0.13	0.95	3.49	48.85	73.00	9.72	16.61	0.40
H25	0.11	0.90	3.51	59.55	62.11	20.08	17.17	0.33

Клінкер з проби H25 при коефіцієнті насичення КН=0.90 відрізняється більшим числом глиноземного модулю (59.55 проти 48.85 - 51.36), значно більшим прогнозним вмістом двокальцієвого силікату (20.08 проти 9.45 – 9.72), та меншим вірогідним утворенням C₃S (62.11 проти 70.96 – 73.00) і залізовмісної фази (0.33 проти 0.40 – 0.43).

При меншому вмісті барвних оксидів (0.11 проти 0.13 – 0.14 мас.%) проба H25 відзначається відповідно більшою білизною.

5.4. Аналіз структуроутворення клінкеру із сумішей на основі новгород-сіверської крейди

При дослідженні трикомпонентних сумішей на основі новгород – сіверської крейди ММС-1 (табл. 4.25) було проаналізовано кінетику фазових перетворень за умови диференціації ступеню високотемпературної обробки при випалі та оцінено вплив різновидів мінералізаторів на формування фазового складу портландцементного клінкеру.

Мінералогічний склад сировинної суміші АМ5 характеризується превалюючим вмістом кальциту, суттєвою кількістю каолініту і кварцу та домішками доломіту, польового шпату, гідроксидів заліза і рутилу, що підтверджується даними рентгенофазового аналізу (рис. 5.14).

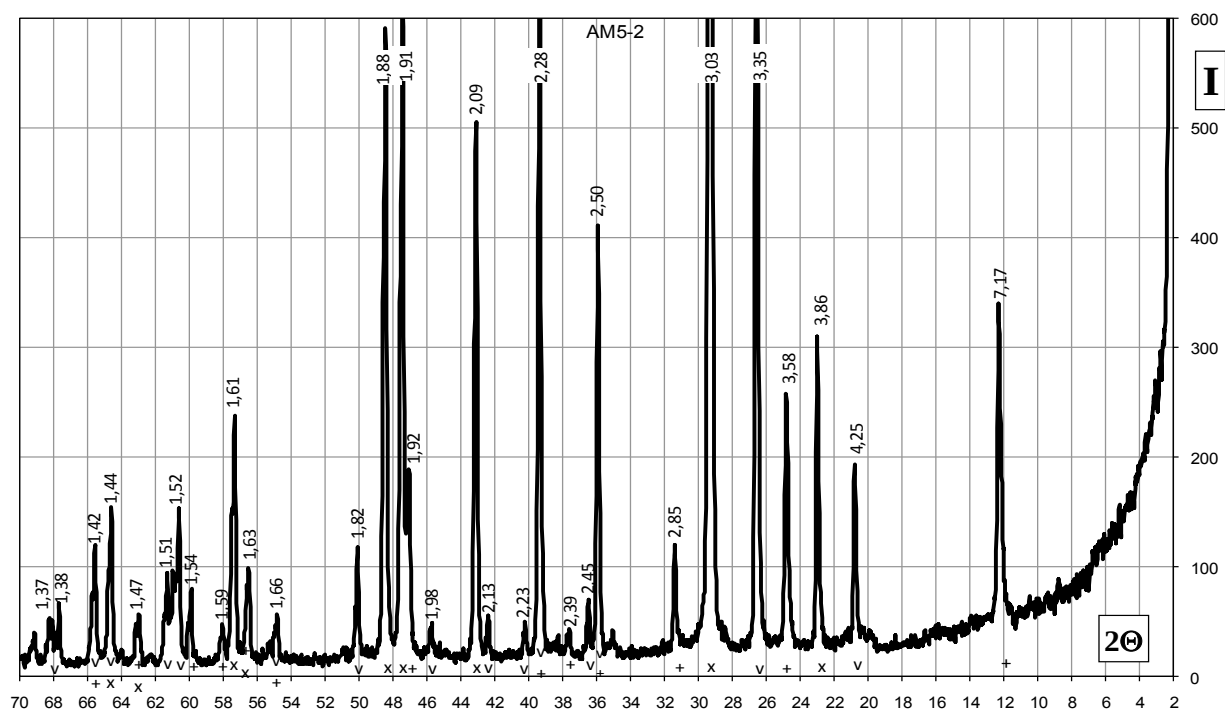


Рис. 5.14. Дифрактограма сировинної суміші AM5

Позначення: x кальцит, v кварц, + каолінит

Такий вихідний склад суміші визначає загальний хід фазових перетворень при термічній обробці. Так, за даними комплексного термічного аналізу (рис. 5.15) в інтервалі 500-600⁰С має місце ендотермічний ефект, пов'язаний з руйнуванням ґратки каолініту і модифікаційними перетвореннями кварцу, а в інтервалі 800-900⁰С має місце ендотермічний ефект, пов'язаний з руйнуванням ґратки кальциту.

За даними рентенофазового аналізу після випалу на 1100⁰С проба AM5 характеризується повним руйнуванням ґраток кальциту і каолініту при вагомому вмісті кварцу (рис. 5.16).

Внаслідок фізико – хімічної взаємодії оксидів – продукту руйнування фіксуються кристалічні новоутворення: майєніт $C_{12}A_7$, геленіт C_2AS , алюмінатів кальцію C_3A та кальцієвих силікатів, головним чином типу C_2S .

При випалі на максимальну температуру 1400⁰С проба AM5 характеризується подальшою інтенсифікацією утворень C_2S та C_3S при практичній відсутності кристалів кварцу, майєніту (рис. 5.17).

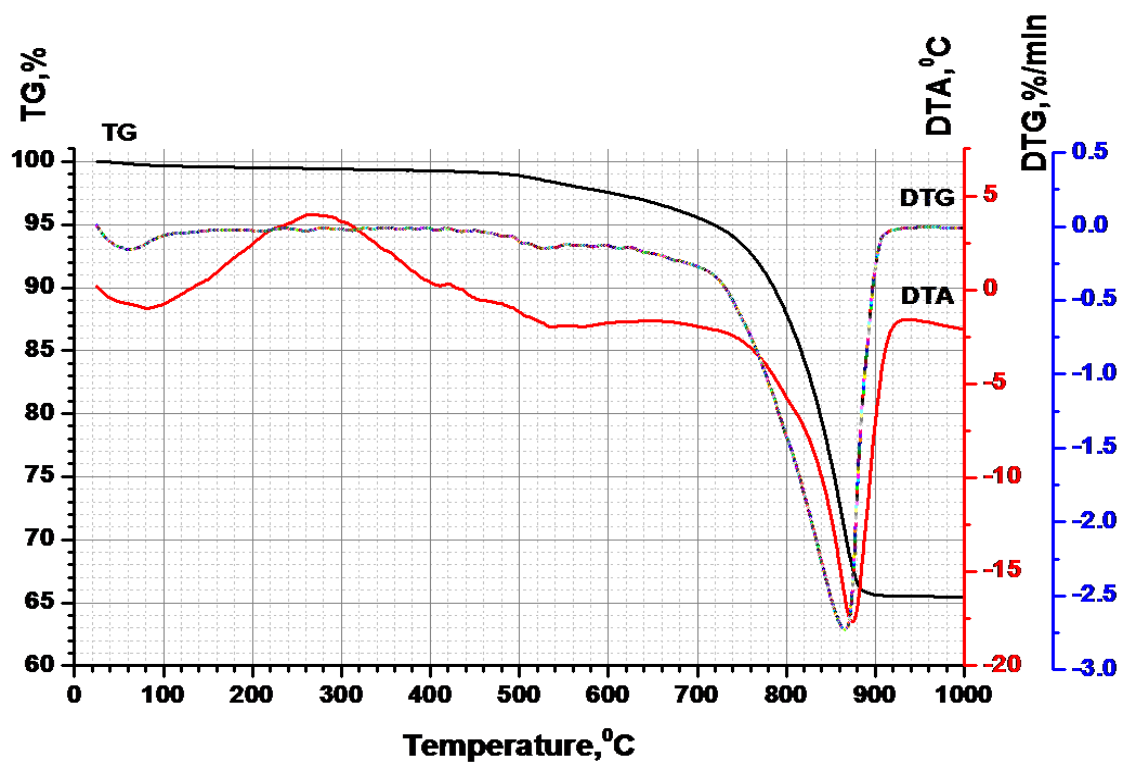


Рис. 5.15. Результати термічного аналізу суміші АМ5

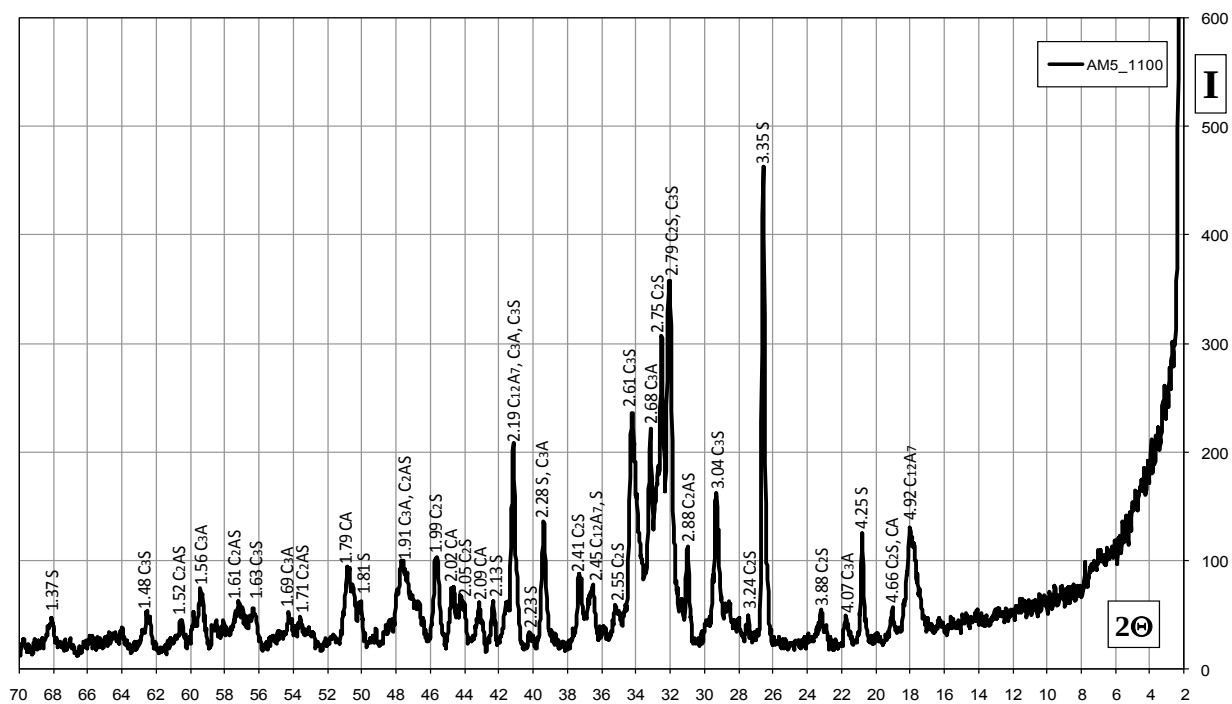


Рис. 5.16. Дифрактограма клінкеру АМ5 після випалу на 1100⁰С

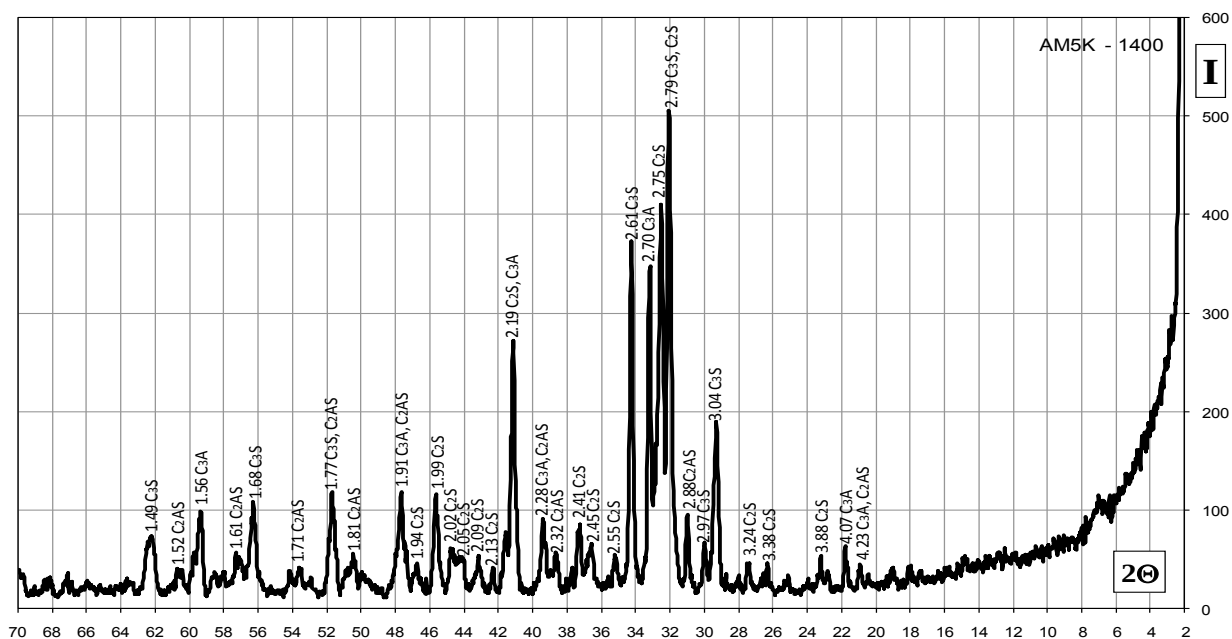


Рис. 5.17. Дифрактограма клінкеру AM5 після випалу на 1400°C

Добавка мінералізатору суттєво впливає на фазові перетворення при випалі клінкеру. Так, за даними термічного аналізу при порівнянні проб AM5 і AM2 з мінералізатором в останній максимум руйнування ґраток каолініту і кальциту спостерігається при менших температурах (рис. 5.18).

Після випалу на 1100°C проба AM2 відрізняється від AM5 значно меншим вмістом кварцу, інтенсивність рефлексів якого аналогічна пробі AM5 після випалу на 1400°C, збільшенням утворення майєніту та C₂S. При максимальній температурі випалу 1400°C проба AM2 відрізняється від AM5 стабілізацією кристалічної фази майєніту та інтенсифікацією утворень кальцієвих силікатів типу C₂S, C₃S (рис. 5.19, 5.20).

Отримані дані рентенофазового аналізу проб клінкеру із сумішей з однаковими за кількістю добавками різних мінералізаторів свідчать про аналогічний ефект стабілізації фази майєніту та інтенсифікації утворень кальцієвих силікатів при деякій різниці у кількісному співвідношенні вказаних кристалічних фаз (рис. 5.21, 5.22).

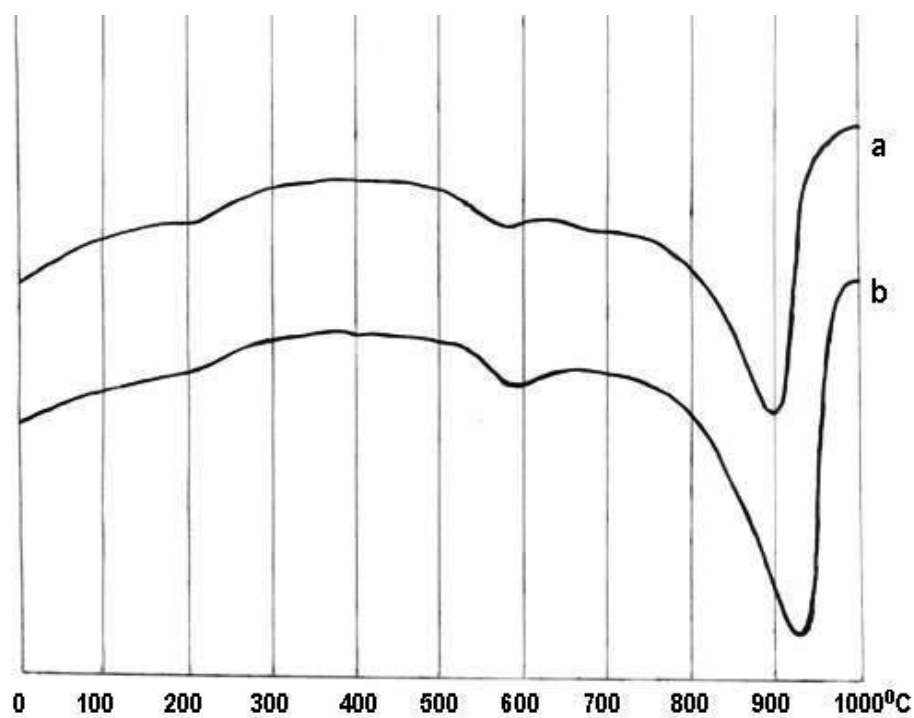


Рис. 5.18. Результати термічного аналізу сумішей AM2 (a) і AM5 (b)

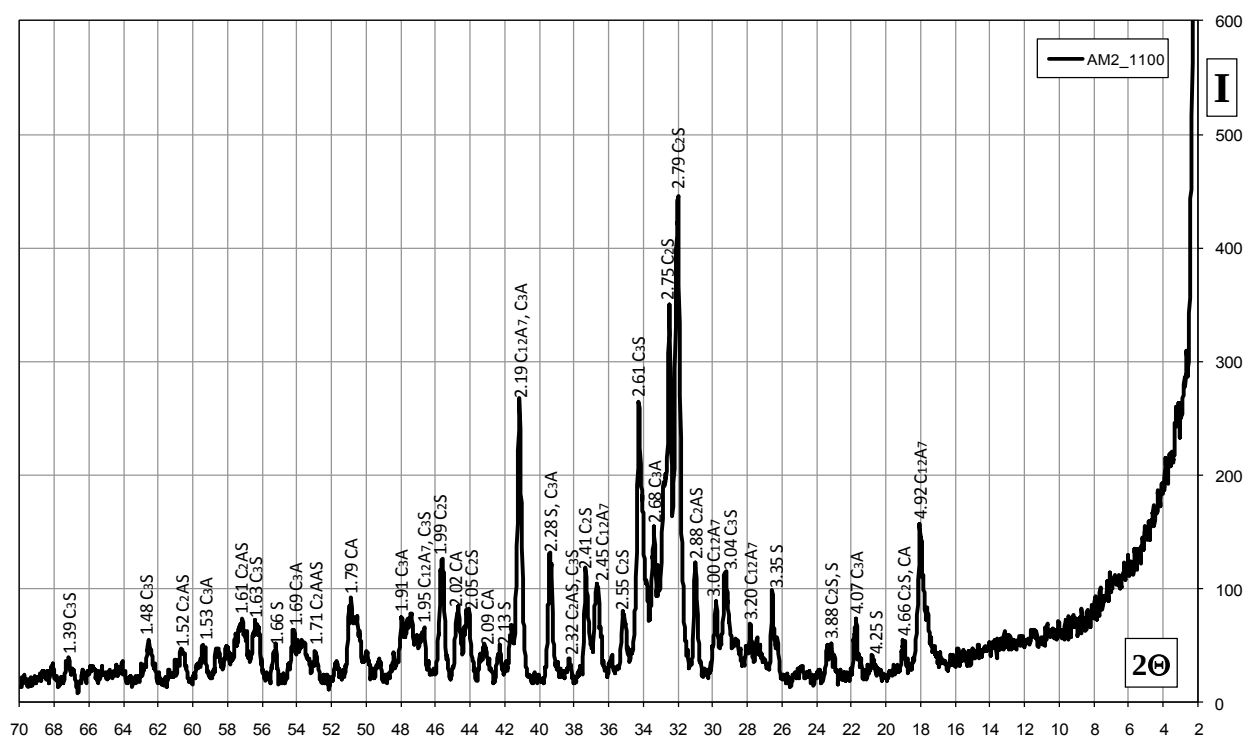


Рис. 5.19. Дифрактограма клінкеру AM2 після випалу на 1100°C

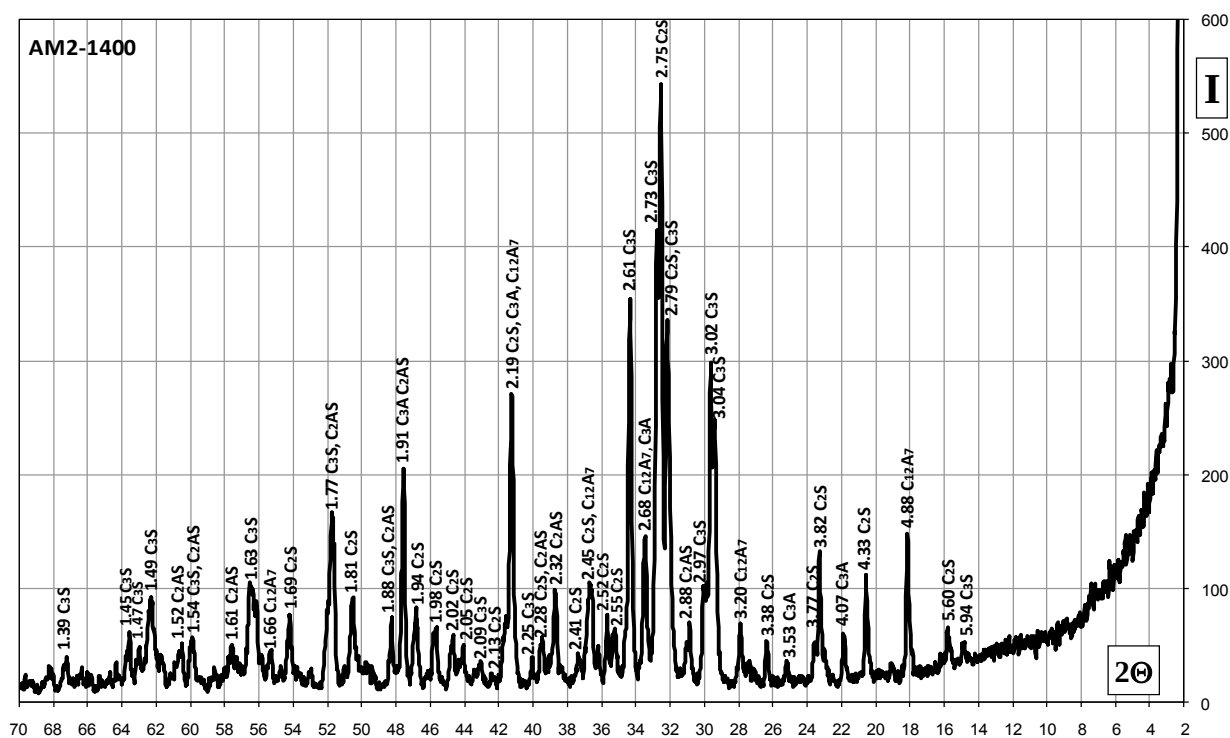


Рис. 5.20. Дифрактограма клінкеру AM2 після випалу на 1400⁰С

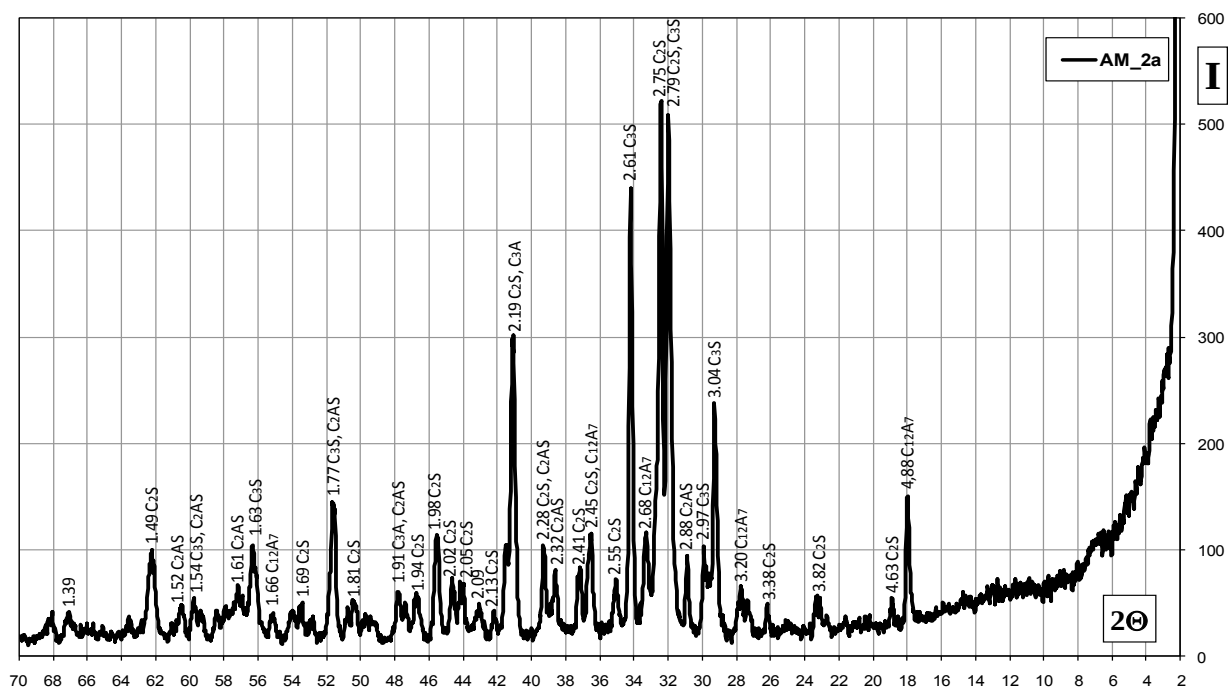


Рис. 5.21. Дифрактограма клінкеру AM2a після випалу на 1400⁰С

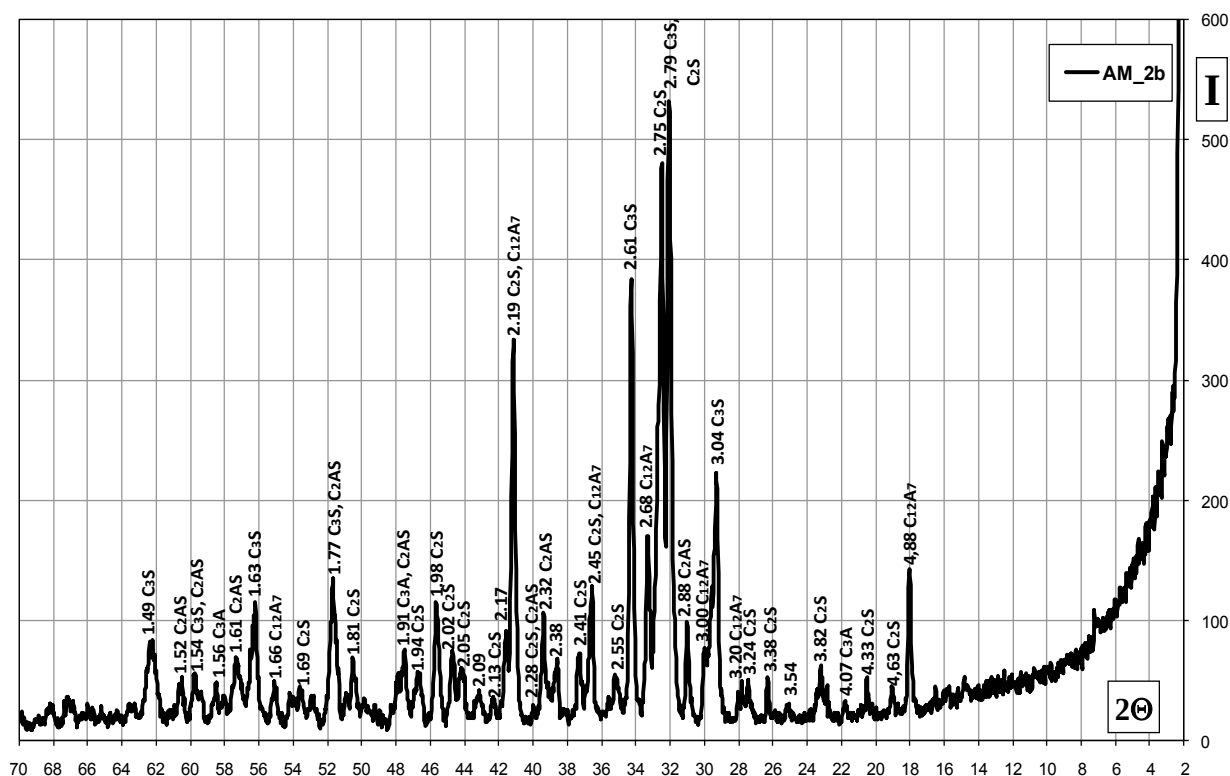


Рис. 5.22. Дифрактограма клінкеру AM2b після випалу на 1400⁰C

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 склофази (рис. 5.23).

За отриманими експериментальними даними і розрахунками застосування гідроксиду алюмінію як глиноземвмісного компонента сировинної суміші призводить до певних змін у прогнозних характеристиках клінкеру (табл. 5.4).

Таблиця 5.4.

Розрахункові характеристики клінкеру

Код проби	Вміст барвних оксидів у клінкері, мас. %	Характеристики клінкеру			Вміст кристалічних фаз, %			
		КН	n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
AM5	0,11	0,87	3,35	19,91	52,3	28,6	17,4	1,0
AM	0,10	0,80	3,37	22,40	54,3	27	17,3	0,9

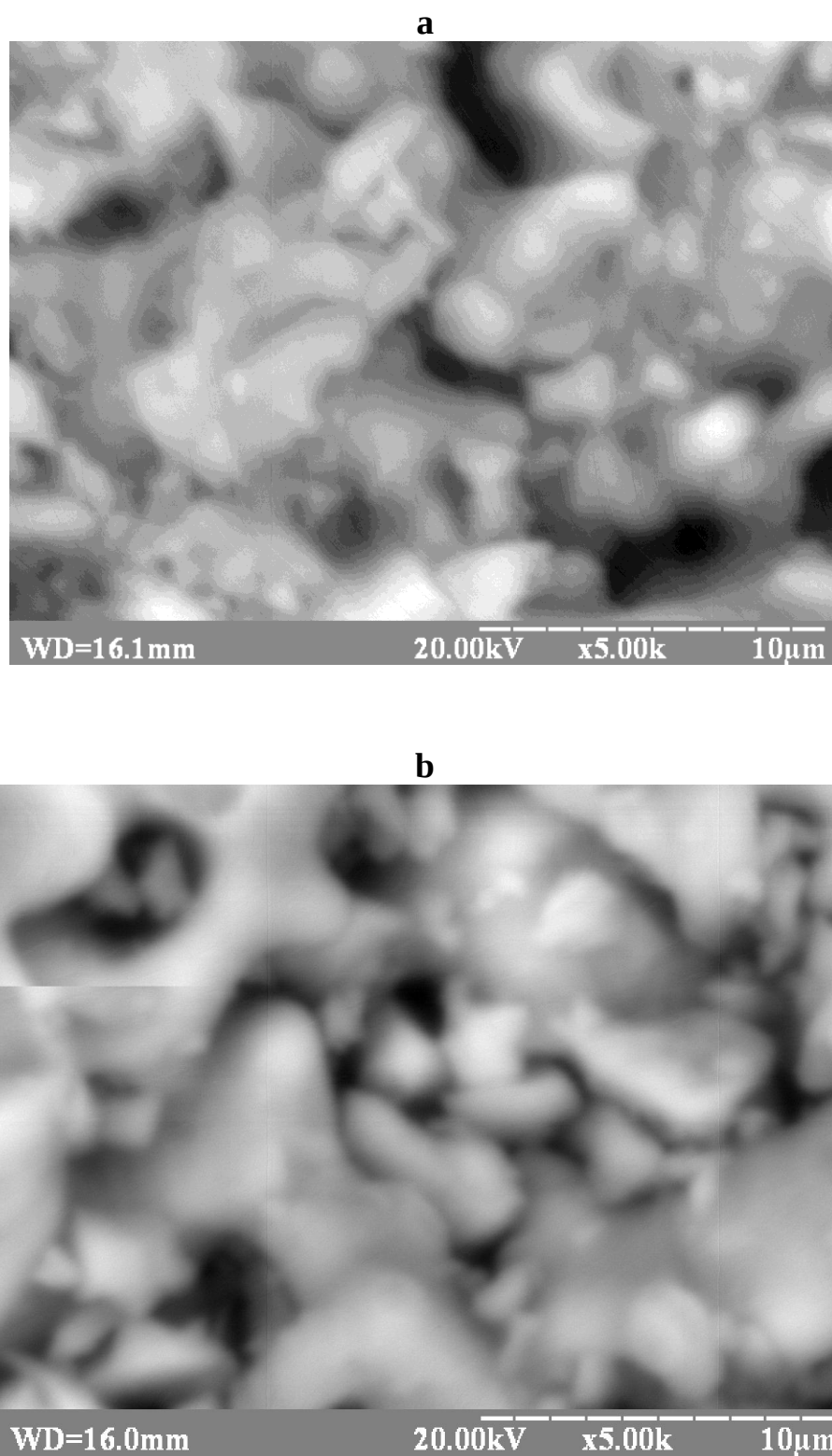


Рис. 5.23. Результати електронномікроскопічного аналізу клінкеру
AM5 (a) та з добавкою мінералізатору (b), x 5000

Так, досліджувана проба клінкеру АМ при коефіцієнті насичення $KN=0.80$ відрізняється від проби АМ5 із застосуванням каоліну більшим числом глиноземного модулю (22.40 проти 19.91), та дещо більшим вірогідним утворенням C_3S (54.30 проти 52.30) і меншим - залізовмісної фази (0.9 проти 1.0).

Подальші експерименти дозволили поглибити уявлення про фазовий склад клінкера, отриманого при випалі сировинної суміші із застосуванням гідроксиду алюмінію як глиноземвмісного компонента з оцінкою впливу добавок мінералізаторів.

Мінералогічний склад вихідної сировинної суміші із застосуванням гідроксиду алюмінію окрім глиноземвмісних складових характеризується привалуючим вмістом кальциту і кварцу (рис. 5.24).

За даними термічного аналізу проби сумішей АМ і АМ1 характеризуються значним ендотермічним ефектом, пов'язаним з руйнуванням ґратки кальциту (рис. 5.25).

Після випалу на максимальну температуру $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ проба клінкеру АМ із застосуванням гідроксиду алюмінію відрізняється від проби АМ5 із застосуванням каоліну АМ формуванням кристалічної фази майєніту (рис. 5.26).

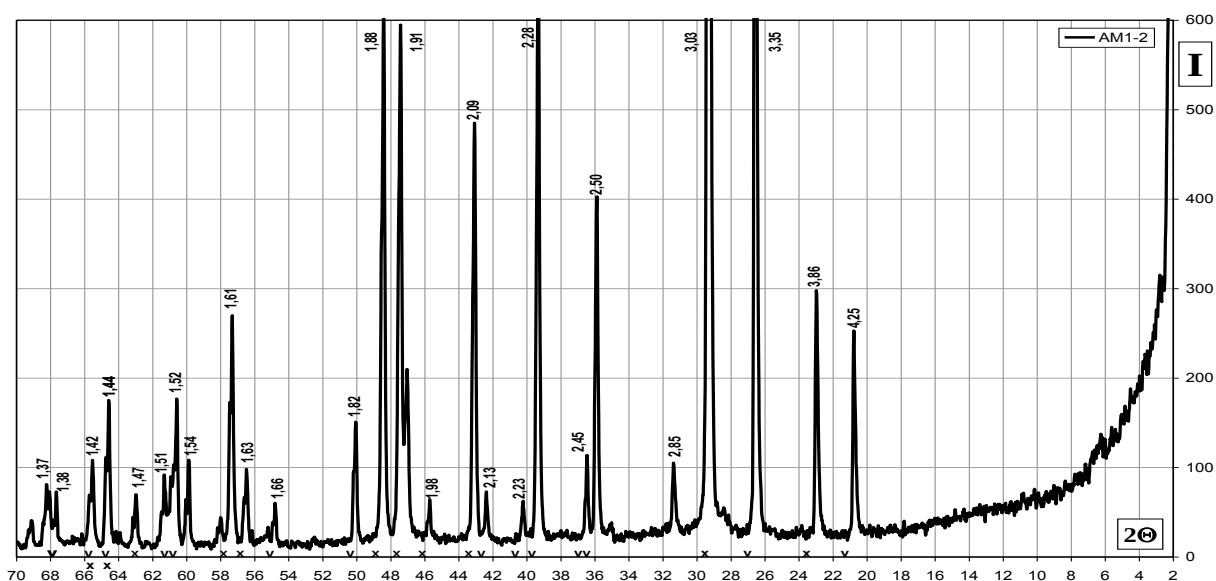


Рис. 5.24. Дифрактограма сировинної суміші АМ
Позначення: х – кальцит, v – кварц

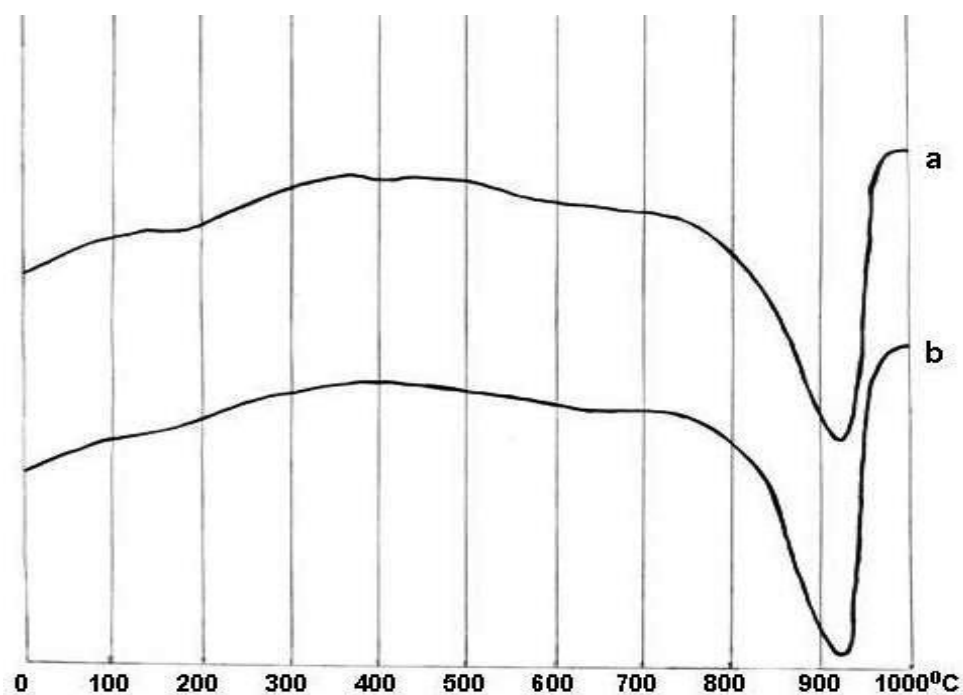


Рис. 5.25. Результати термічного аналізу сумішей АМ (а) і АМ1 (б)

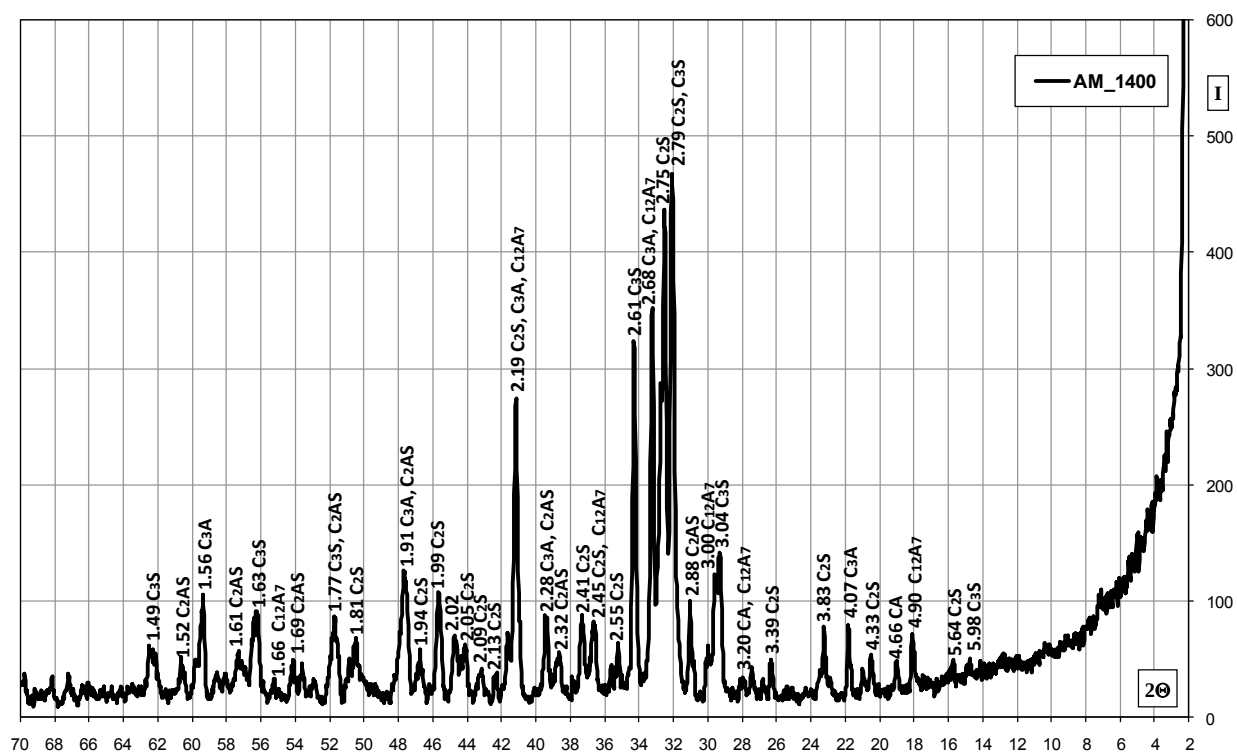


Рис. 5.26. Дифрактограма клінкеру АМ після випалу на 1400°C

Результати рентгенофазового аналізу показують, що застосування мінералізатору у випадку проби АМ1 у порівнянні з АМ при однаковій температурі випалу призводить до суттєвої інтенсифікації кристалоутворень C_3S і майєніту (рис. 5.27).

При цьому з погляду на вимоги хімічної технології виробництва білого цементу важливим є фактична відсутність утворень залізовмісних алюмінатів кальцію типу C_4AF .

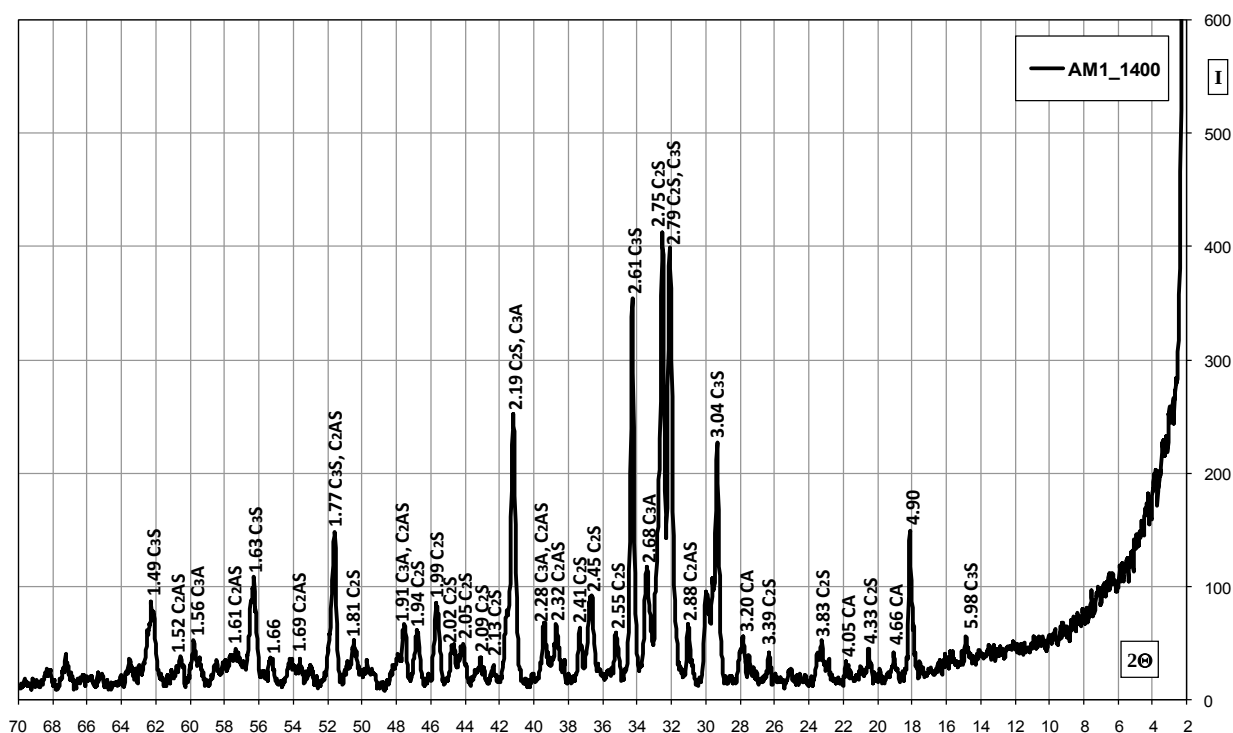


Рис. 5.27. Дифрактограма клінкеру АМ1 після випалу на 1400⁰С

Отримані дані рентгенофазового аналізу проб клінкеру із сумішей з однаковими за кількістю добавками різних мінералізаторів підтверджує наявність ефекту кристалізації майєніту та інтенсифікації утворень кальцієвих силікатів при деякій різниці у кількісному співвідношенні вказаних кристалічних фаз (рис. 5.28, 5.29).

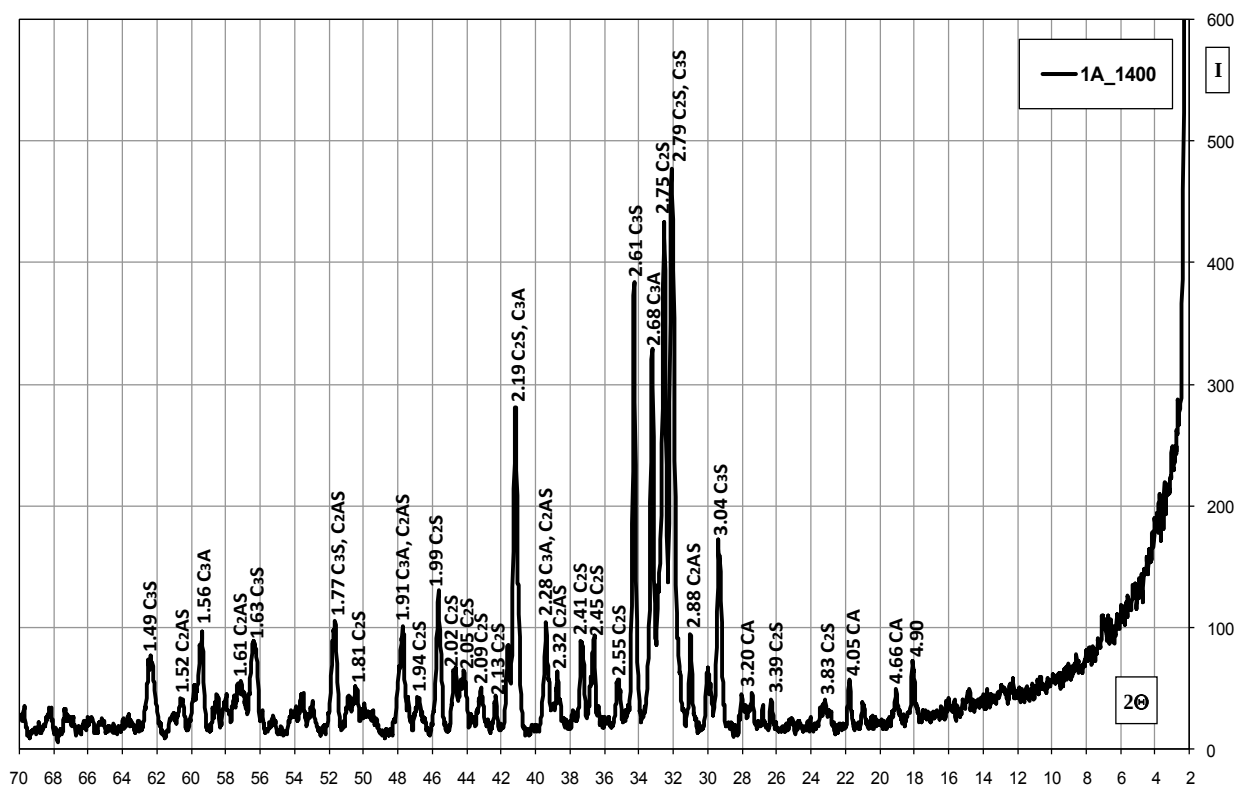


Рис. 5.28. Дифрактограма клінкеру АМ1а після випалу на 1400⁰С

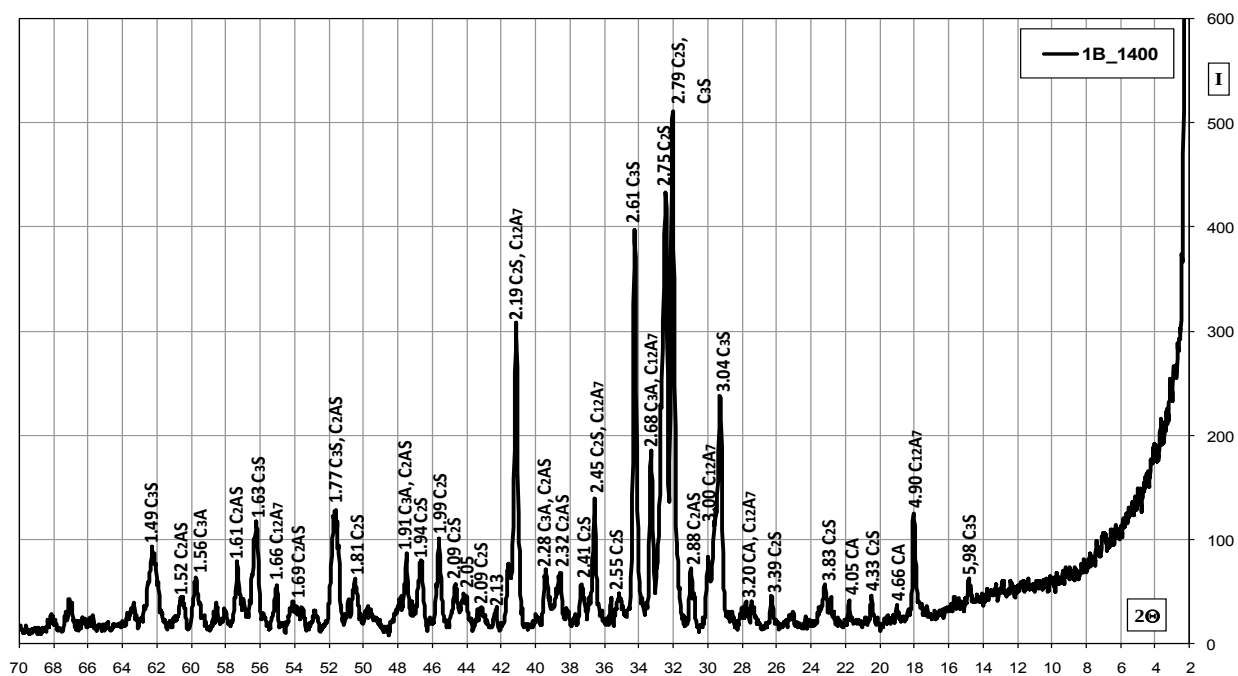


Рис. 5.29. Дифрактограма клінкеру АМ1b після випалу на 1400⁰С

5.5. Дослідна перевірка технології виробництва білого портландцементу з сировини України

В умовах НТУУ «КПІ» та Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (м. Київ) було проведено дослідну перевірку технології виробництва білого цементу, розроблених на основі наведених вище досліджень (додаток В).

Перевірку технологічних параметрів з виготовленням дослідних зразків і партій білого цементу проводили в 3 етапи: на першому – у лабораторії кафедри хімічної технології композиційних матеріалі ХТФ НТУУ «КПІ» готували вихідні сировинні суміші, на другому – у високотемпературних печах ППМ ім. І.М. Францевича проводили випал клінкеру, на третьому - у лабораторії кафедри ХТКМ проводили тонкий помел клінкеру із добавками.

Для випробувань використовували розроблені склади сумішей із сировини України на основі бінарних і трикомпонентних систем крейда – каолін, крейда – каолін – кварцовий пісок, крейда – каолін – гідроксид алюмінію, крейда – гідроксид алюмінію – кварцовий пісок з добавкою мінералізаторів (табл. 5.5).

При цьому дослідні склади сировинних сумішей Є1, Н30, Н24 на основі крейди Волчярівського родовища Луганської області відповідають можливостям виробництва білого портландцементу на Донбасі, серед них склад Є1 відповідає виробничому, що використовувався на Єнакіївському цементному заводі, склади сумішей М3, АМ1с, Н22, Н21 на основі крейди Новгород-Сіверського родовища Чернігівської області відповідають можливостям виробництва білого портландцементу в східних регіонах України, а склади Н35, Н36 на основі крейди Здолбунівського родовища Рівенської області - можливостям виробництва білого портландцементу в західних регіонах.

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

Таблиця 5.5.

Склад сировинних сумішей для виготовлення клінкеру

Компоненти	Масовий вміст компонентів, мас. %								
	Є1	Н35	Н36	Н30	М3	АМ1с	Н22	Н21	Н24
Крейда волчярівська	80,5	-	-	80,5	-	-	-	-	82,0
новгород-сіверська	-	-	-	-	81,0	79,9	79,9	80,1	-
здолбунівська	-	81,0	80,0	-	-	-	-	-	-
Каолін володимирський	13,5	-	-	-	-	-	-	-	-
глуховецький КС-1	-	-	-	-	-	-	-	8,5	-
глуховецький КССК	-	19,0	17,0	15,0	19,0	-	-	-	-
просянський КВФ-90	-	-	-	-	-	-	-	-	10,5
Пісок кварцовий авдійовський	6,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Старко	-	-	-	-	-	15,5	-	-	-
пилокварц	-	-	-	-	-	-	15,5	11,4	7,5
Гідроксид алюмінію ГД-00	-	-	3,0	4,5	-	4,6	4,6	-	-
Мінералізатор Na_2SiF_6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
CaCl_2	-	1,0	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0	1,0
Характеристики									
Коефіцієнт насичення	0,90	0,93	0,95	0,95	0,94	0,87	0,87	0,87	0,95
Кремнеземний модуль	3,21	3,43	2,30	2,00	2,74	3,5	3,51	3,49	3,50
Глиноземний модуль	17,87	24,59	34,96	54,56	27,29	33,00	32,95	26,24	39,7
Білизна, %	73	80	80	82	82	83	83	81	80

Виготовлення шламу сировинних сумішей включало дозування компонентів, їх одно- або двостадійний помел в кульовому млині до тонини, що відповідає залишку 2 мас. % на ситі 10000 отв/см².

Виготовлення клінкеру включало сушку шламу до залишкової вологості 10-12 мас. %, випалювання в печі в інтервалі максимальних температур 1400-1410⁰С з витримкою при максимумі 1 год. Всі зразки дослідних сумішей, показники яких порівнювали, випалювали разом, аби виключити можливість різниці в ступені термічної обробки.

Отримані результати тестувань свідчать, що портландцементний клінкер, виготовлений із складів сировинних сумішей, розроблених на основі проведених досліджень, суттєво перевищує клінкер із суміші відомого складу С1 за білизою: 80-83 проти 73 %.

Виготовлення цементу включало дозування клінкеру з добавками (табл. 5.6), тонкий помел компонентів в кульовому млині до тонини, що відповідає залишку 8 мас. % на ситі 008. При цьому як добавки, впливаючі на показники властивостей кінцевого продукту (терміни тужавлення, міцність і білизну) застосовували гіпсовий камінь (5 мас. %) і термічно активований каолін (5-15 мас. %).

Визначено, 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 білизою – вимогам стандартів провідних виробників (EN 197-1:2011, ASTM C 150).

Таблиця 5.6.

Склад та властивості білого цементу

Компоненти	Вміст компонентів, мас. %								
	ПЦБ I- Є	ПЦБ II- P3	ПЦБ II – P1c	ПЦБ II – P22	ПЦБ II – P21	ПЦБ II – P24	ПЦБ II – P30	ПЦБ II – P36	ПЦБ II – P35
Клінкер Є1	90.0	-	-	-	-	-	-	-	-
M3	-	85.0	-	-	-	-	-	-	-
AM1c	-	-	90.0	-	-	-	-	-	-
H22	-	-	-	90.0	-	-	-	-	-
H21	-	-	-	-	85.0	-	-	-	-
H24	-	-	-	-	-	80.0	-	-	-
H30	-	-	-	-	-	-	80.0	-	-
H36	-	-	-	-	-	-	-	80,0	-
H35	-	-	-	-	-	-	-	-	80.0
Каолін термічно-активований	-	10.0	5.0	5.0	10.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Гіпсовий камінь	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Властивості									
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

5.5.1. Структурування отриманого клінкеру білого портландцементу

Проведений аналіз підтвердив зв'язок досягнутого ефекту підвищення білизни портландцементного клінкеру з особливостями його фазового складу, утвореного при випалі розроблених сировинних сумішей відмінного хіміко-мінералогічного складу.

Хімічний склад білого портландцементного клінкеру відрізняється від клінкеру сірого цементу на основі здолбунівської крейди (ZdK) значно меншим вмістом оксидів заліза (0,16 – 0,38 проти 3,49 мас.%), меншим вмістом оксиду магнію (0,37 – 0,64 проти 0,71 мас.%), більшим вмістом оксиду алюмінію (6,30 – 9,82 проти 4,62 мас.%) при меншому кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 5.7).

Таблиця 5.7.

Хімічний склад клінкеру

Оксиди	Вміст оксидів, мас. %									
	ZdK	Є1	H35	H36	H30	M3	AM1c	H22	H21	H24
SiO_2	20,74	23,03	22,77	20,72	20,02	21,67	23,81	23,81	23,80	22,60
Al_2O_3	4,62	6,79	6,37	8,74	9,82	7,64	6,60	6,59	6,56	6,30
Fe_2O_3	3,49	0,38	0,27	0,25	0,18	0,28	0,20	0,20	0,25	0,16
CaO	70,00	69,38	69,93	69,64	69,46	69,72	68,97	68,98	68,91	70,54
MgO	0,71	0,39	0,52	0,51	0,47	0,64	0,42	0,42	0,45	0,37
SO_3	0,46	0,03	0,14	0,14	0,05	0,05	-	-	0,03	0,03

Хімічний склад клінкеру білого цементу, синтезованого у даній роботі, відрізняється від проби Єнакієвського заводу (Є1) за кількісним вмістом і співвідношенням оксидів.

Проби H30 і H36 із застосуванням каоліну КССК відрізняються від Є1 меншим вмістом оксидів заліза (0,18 – 0,25 проти 0,38 мас.%), більшим вмістом оксиду алюмінію (8,74 – 9,82 проти 6,79 мас.%) при меншому кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (2,0 – 2,4 проти 3,4).

Проби AM1c і H22 на основі системи крейда новгород – сіверська – гідроксид алюмінію з різновидами кварцового піску при приблизно однаковому з Є1 вмісті оксидів кальцію та алюмінію відрізняються меншим вмістом

оксидів заліза (0,20 проти 0,38 мас.%) при дещо більшому кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (3,6 проти 3,4).

Аналогічними відмінностями від Є1 за хімічним складом характеризується проба Н24 з застосуванням збагаченого каоліну КВФ – 90 та пілокварцу.

Проба М3 на основі системи крейда новгород – сіверська з каоліном КССК відрізняються від Є1 меншим вмістом оксидів заліза (0,28 проти 0,38 мас.%), більшим вмістом оксиду алюмінію (7,64 проти 6,79 мас.%) при меншому кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (2,8 проти 3,4).

За фазовим складом клінкер Є1 на основі системи крейда – каолін КВ-3 – пісок авдіївський відрізняється від клінкеру ZdK сірого цементу на основі системи крейда – глина - суглинок значно меншим вмістом залізовмісних фаз типу C_4AF та CF – 1,1 проти 9,8 %, більшим утворенням C_2S – 31,1 проти 19,2 % із зменшенням кількісного співвідношення $\text{C}_3\text{S} : \text{C}_2\text{S}$ від 3,24 до 1,65, утворенням геленіту та майєніту при загальному зростанні кристалічних фаз C_3A , C_2AS і C_{12}A_7 до 15,8 проти 7,2 % (табл. 5.8).

Таблиця 5.8.

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
Н30	40,0	36,0	2,1	0,2	15,0	6,1	-	0,5
Н36	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
Н22	43,0	37,0	2,5	0,3	9,0	5,7	-	0,5
Н24	49,5	34,5	1,1	-	9,5	4,7	-	0,2
М3	51,1	30,2	0,9	-	13,5	4,0	-	-

Синтезований клінкер білого цементу є близьким до проби Єнакієвського заводу за якісним фазовим складом, проте відрізняється за кількісним вмістом і співвідношенням окремих фаз.

Проби Н30 і Н36 із застосуванням каоліну КССК відрізняються від Є1 меншим утворенням C_3S – 40 - 46 проти 51,4 % із зменшенням кількісного співвідношення $C_3S : C_2S$ від 1,65 до 1,1 – 1,3, а поміж собою, головним чином, кількісним вмістом алюмовмісних фаз.

Так, проба Н36 на основі долбунівської крейди на відміну від Н30 на основі волчярівської крейди характеризується дещо більшим вмістом C_3S (46 проти 40%) та $C_{12}A_7$ (6,6 проти 6,1%) при дещо меншому розвитку C_2AS (0,6 проти 2,1%). Проба Н30 відзначається більшим вмістом C_3A (15 проти 9%) та сумарною кількістю алюмовмісних фаз $C_3A + C_{12}A_7 + C_2AS$, що дорівнює 23,2% проти 16,2% для Н36 (рис. 5.30, 5.31) .

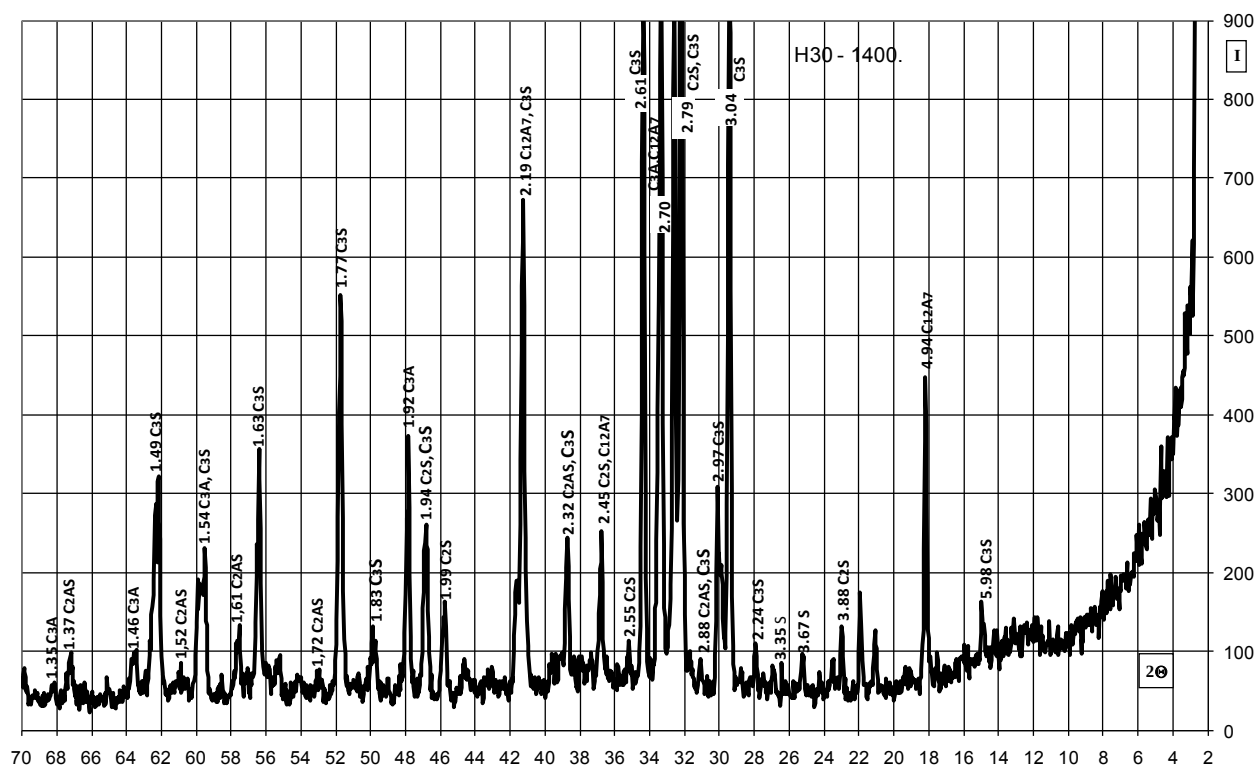


Рис. 5.30. Дифрактограма клінкеру Н30 після випалу на 1400⁰С

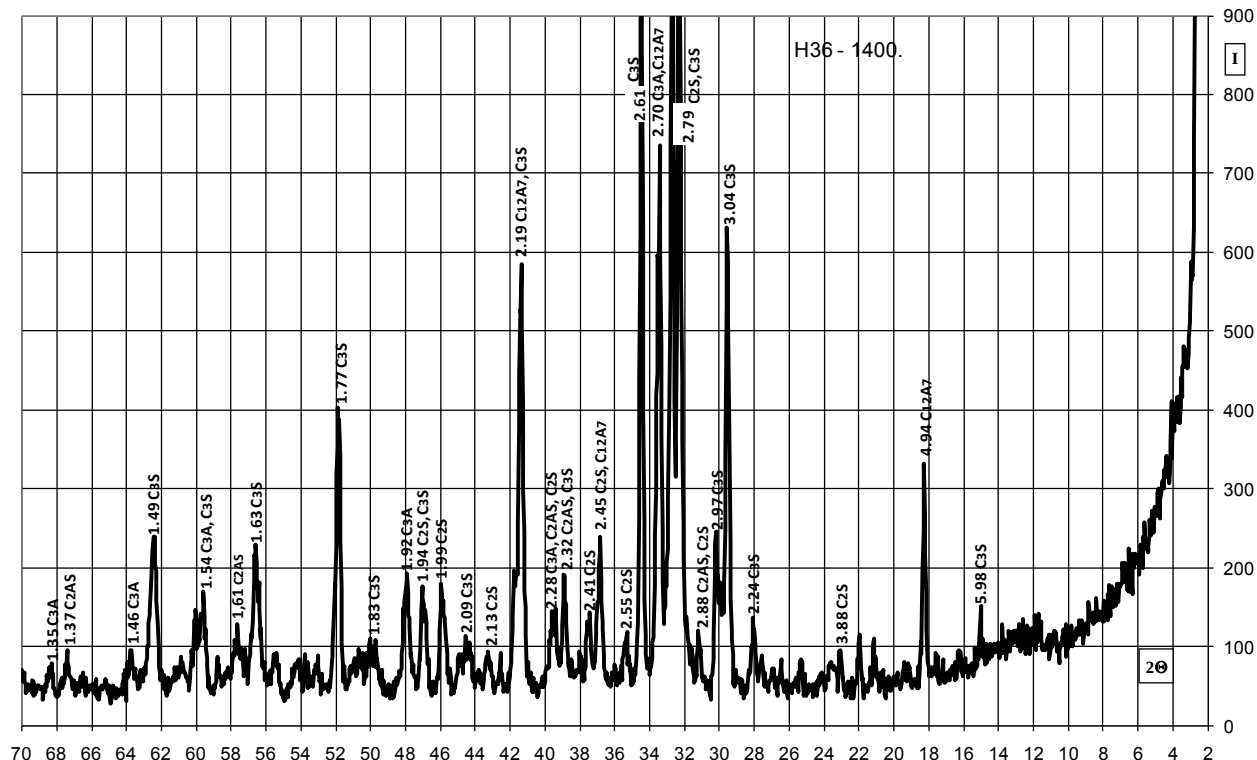


Рис. 5.31. Дифрактограма клінкеру Н36 після випалу на 1400⁰С

Проби АМ1с і Н22 на основі системи крейда новгород – сіверська – гідроксид алюмінію з різновидами кварцового піску відрізняються від Є1 меншим утворенням C_3S – 43 - 47 проти 51,4 % із зменшенням кількісного співвідношення $C_3S : C_2S$ від 1,65 до 1,1 – 1,3, а поміж собою кількісним вмістом і співвідношенням фаз (рис. 5.32, 5.33).

Так, проба АМ1с із застосуванням піску Старко відрізняється від Н22 з пілокварцом дещо більшим вмістом C_3S (47 проти 43%) та меншим сумарним вмістом алюмовмісних фаз $C_3A + C_{12}A_7 + C_2AS$, що дорівнює 15,1% проти 17,2%. При цьому Н22 характеризується відносно більшим вмістом C_3A (9 проти 7,3%).

Отримані дані електронної мікроскопії підтверджують значний розвиток кристалічних фаз кальцієвих силікатів і алюмінатів, достатньо рівномірно розподілених у склофазі (рис. 5.34).

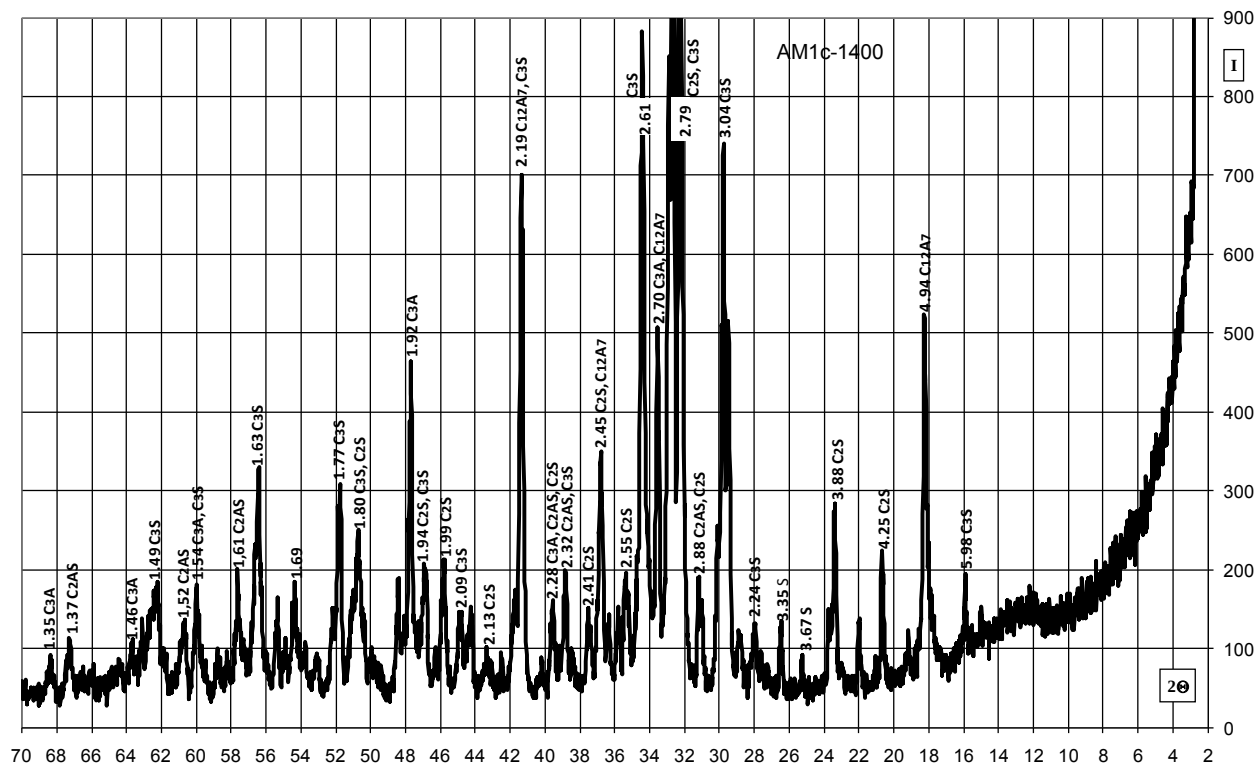


Рис. 5.32. Дифрактограма клінкеру AM1c після випалу на 1400°C

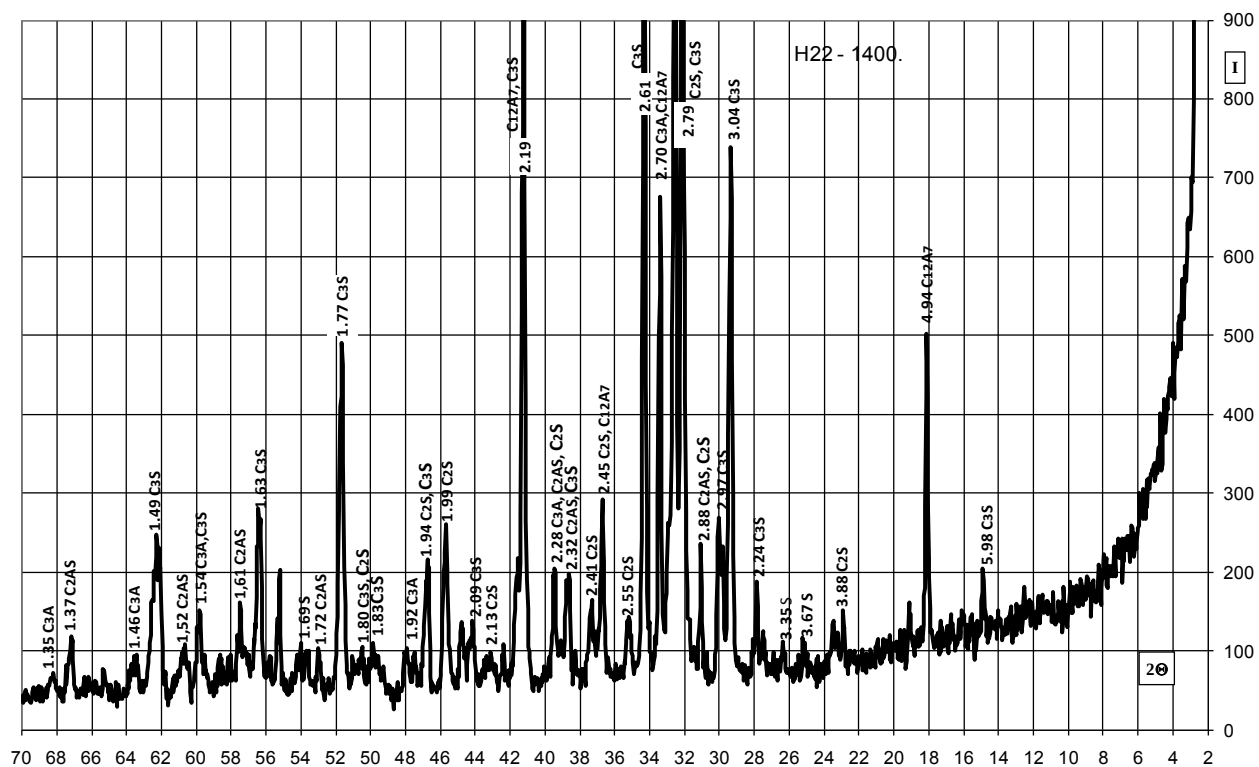


Рис. 5.33. Дифрактограма клінкеру H22 після випалу на 1400°C

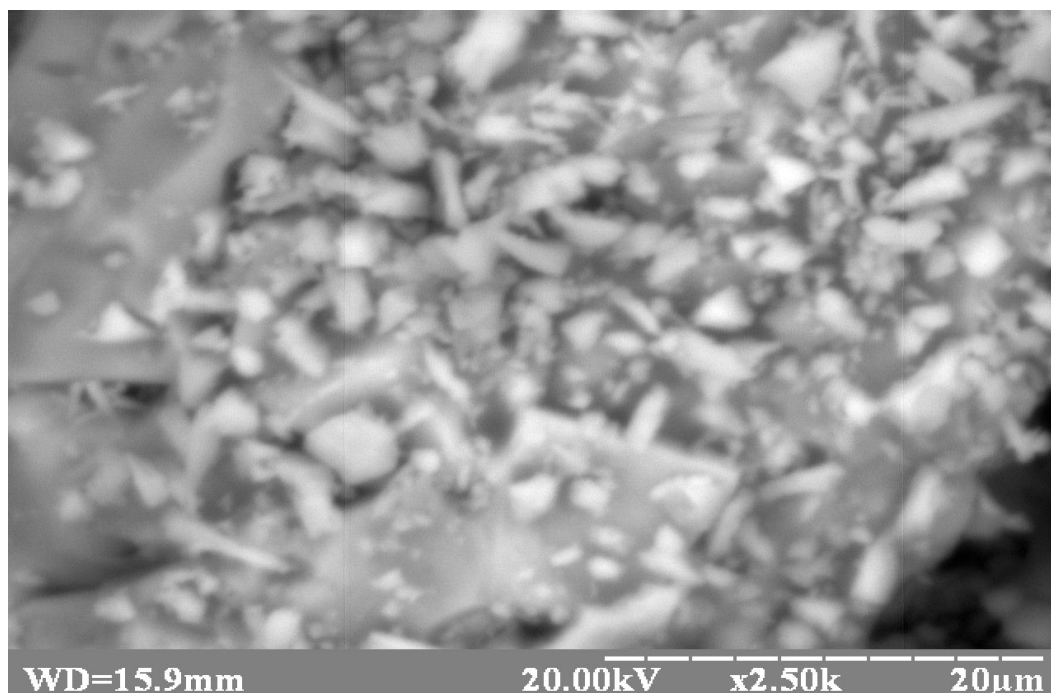


Рис. 5.34. Результати електронномікроскопічного аналізу клінкеру AM1c, x 5000

Проба Н24 з застосуванням збагаченого каоліну КВФ – 90 та пилло кварцу відрізняються від Є1 відсутністю залізовмісних фаз – в першу чергу C_4AF та дещо більшим розвитком C_3A (9,5 проти 9,0%).

Проба М3 на основі системи крейда новгород – сіверська з каоліном КССК при рівному з Є1 вмісті C_2S і C_3S відзначається відсутністю залізовмісних фаз – C_4AF та суттєво більшим розвитком C_3A (13,5 проти 9,0%).

Отримані дані дозволяють зв'язати вказані відмінності у фазоутворенні з особливостями мінералогічного складу вихідних сировинних сумішей (табл. 5.9).

Очевидно, що мінералогічний склад сумішей для виготовлення білого портландцементного клінкеру відрізняється від виробничої суміші ZdK сірого цементу на основі здолбунівської крейди меншим вмістом феровмісних мінералів.

Суміш Є1 білого цементу Єнакієвського заводу відрізняється від ZdK втричі меншим вмістом гідроксидів заліза (0,30 проти 2,40 мас.%) при більшому вмісті каолініту.

Мінералогічний склад сумішей

Код проби	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %								
	као-лініт	кварц	польовий шпат	гідрослюда	гідроксиди алюмінію	кальцит	доломіт	гідроксиди заліза	рутіл
ZdK	7,0	9,6	-	0,5	-	78,5	2,0	2,40	-
Є1	10,2	9,5	0,6	0,4	-	76,4	0,9	0,30	0,10
H30	5,9	7,2	3,0	-	4,5	76,4	0,9	0,14	0,05
H36	6,9	6,9	3,4	-	3,0	78,2	1,0	0,15	0,05
AM1c	2,6	15,3	0,2	-	4,6	77,8	1,3	0,18	-
H22	2,7	15,5	-	-	4,6	77,7	1,3	0,17	-
H21	7,7	11,8	0,3	-	-	78,0	1,3	0,20	-
H24	9,4	9,2	0,3	0,3	-	77,8	0,9	0,10	0,03
M3	9,9	7,0	3,8	0,3	-	78,9	1,3	0,20	0,10
H35	7,7	7,7	3,8	-	-	79,2	1,0	0,16	0,06

Підвищення білизни клінкеру проб H30 і H36 у порівнянні з Є1 (80 - 82 проти 73 %) при однаковій максимальній температурі випалу пов'язане із зміною складу вихідних сировинних сумішей. В обох випадках основним карбонатвмісним компонентом є крейда, тоді як кварц - і алюмовмісні складові подані різними матеріалами: суміші H30 і H36 являють систему крейда – каолін – гідроксид алюмінію, а Є1 - крейда – каолін – кварцовий пісок. Крім того, суміші H30 і H36 містить добавку комплексного мінералізатору. Відповідно суміші H30 і H36 відрізняються від Є1 вдвічі меншим вмістом гідроксидів заліза (0,14 – 0,15 проти 0,30 мас.%), вмістом 3,0 – 4,5 мас.% гідроксидів алюмінію, меншим вмістом каолініту та кварцу, суттєво більшими домішками польового шпату (3,0 – 3,4 проти 0,6 мас.%).

Підвищення білизни клінкеру проб AM1c і H22 із сумішей на основі новгород-сіверської крейди у порівнянні з Є1 (83 проти 73 %) при однаковій максимальній температурі випалу пов'язане із зміною складу вихідних сировинних сумішей, в яких алюмовмісні складові подані різними матеріалами: AM1c - крейда – кварцовий пісок – гідроксид алюмінію, H22 - крейда – пилотварц – гідроксид алюмінію. Відповідно мінералогічним складом

проби АМ1с і Н22 відрізняються від Є1 меншим вмістом гідроксидів заліза (0,17 – 0,18 проти 0,30 мас.%), вмістом 4,6 мас.% гідроксидів алюмінію, значно меншим вмістом каолініту (2,6 – 2,7 проти 10,2 мас.%), більшою кількістю кварцу (15,3 – 15,5 проти 9,5 мас.%).

При цьому фактором впливу на процеси фазових перетворень при випалі клінкеру з розроблених сировинних сумішей є введення до їх складу комплексного мінералізатору. Так, результати повного термічного аналізу розроблених сумішей на основі новгород – сіверської крейди з мінералізатором показують зміщення максимуму ендотермічного ефекту руйнування гратки кальциту до області менших температур у порівнянні з пробой Є1: максимум фіксується при 860-870°C проти 890°C для Є1 (рис. 5.35).

Підвищення білизни клінкеру проб Н21 і Н24 у порівнянні з Є1 (80 – 81 проти 73%) при однаковій максимальній температурі випалу пов'язано з застосуванням сировинних сумішей на основі системи крейда – збагачений каолін – пиллокварц. За мінералогічним складом проб Н21 і Н24 відзначається низьким вмістом гідроксидів заліза (0,1 – 0,2 мас.%).

Підвищення білизни клінкеру проб Н35 і М3 у порівнянні з Є1 (80 – 82 проти 73%) при однаковій максимальній температурі випалу пов'язано з застосуванням сировинних сумішей на основі системи крейда – незбагачений каолін КССК, який являє собою природну композицію алюмо- та кварцвмісних компонентів. За мінералогічним складом проби Н35 і М3 відрізняються від Є1 меншим вмістом гідроксидів заліза (0,16 - 0,20 мас.%), кварцу (7,0 – 7,7 проти 9,5 мас.%) та більшим включенням польового шпату (3,8 проти 0,6 мас.%).

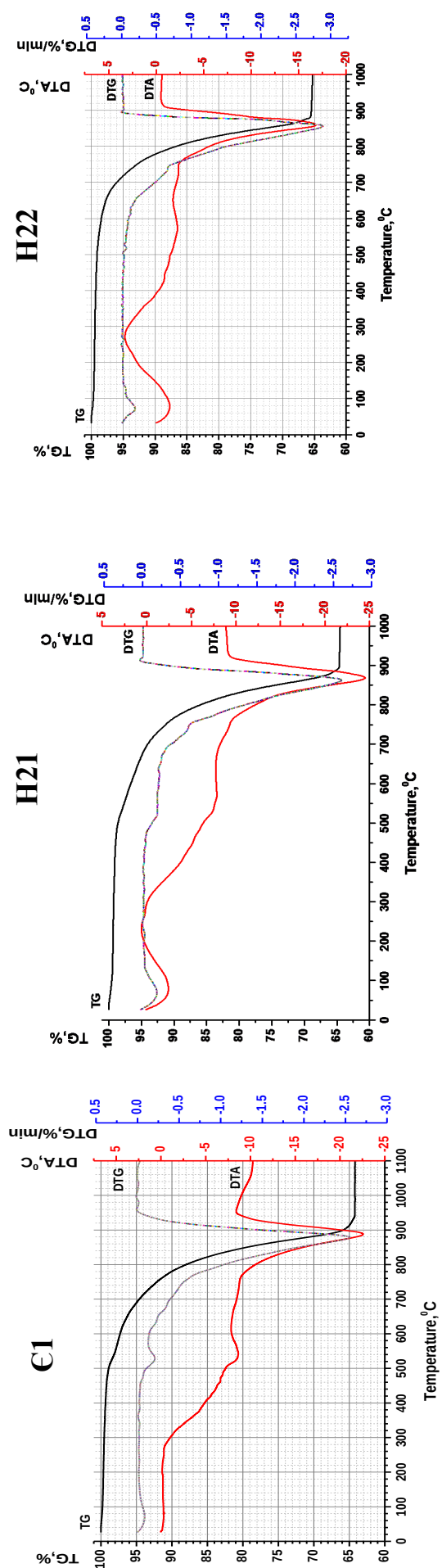


Рис. 5.35. Результати термічного аналізу сировинних сумішей.

Викладені вище результати досліджень свідчать про особливості формування фазового складу як основної характеристики структури клінкеру, виготовленого із розроблених сировинних сумішей для виробництва білого цементу. При цьому підтверджується зв'язок ступеню білизни клінкеру з оптико-фізичними властивостями окремих фаз.

Мінералогічний склад вихідної сировини та оптико-фізичні властивості породоутворюючих мінералів зумовлює формування при випалі відповідного фазового складу клінкеру та його характеристики.

Про зв'язок оптико-фізичних властивостей вихідних породоутворюючих мінералів сировинної суміші та кристалічних фаз клінкеру свідчать наступні дані. Відомо [113, 114, 201, 202], що серед основних мінералів вихідної сировини найбільшим коефіцієнтом заломлення світла N_g характеризується гематит, при цьому визначається ряд: кальцит (1,486-1,650) $\leq$ кварц (1,544-1,553) $\leq$ каолінит (1,56) $<$ гідроксид алюмінію (1,583) $<$ оксид алюмінію (1,765) $<$ гетит (2.39 - 2.41) $<$ гематит (2,94-3,22).

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 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ та $N_g = 2,46$ для $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, мають червоно – коричневий та чорний колір. Саме з цим корелюються існуючі та викладені вище рекомендації щодо обмеження вмісту барвних оксидів, наперед за все Fe_2O_3 , у сировині для виробництва білого цементу.

Серед основних клінкерних мінералів найбільшим коефіцієнтом заломлення світла N_g характеризується $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, при цьому визначається ряд: $\text{C}_{12}\text{A}_7 < \text{C}_3\text{A} < \text{C}_2\text{S} < \text{C}_3\text{S} < \text{C}_4\text{AF}$.

Проби клінкеру для виготовлення білого портландцементу з розроблених складів сировинних сумішей відзначаються практичною відсутністю залізовмісних кристалічних фаз, інтенсифікацією кристалоутворення силікатів кальцію типу C_2S і C_3S [203-207], розвитком кристалічних фаз геленіту C_2AS і майеніту C_{12}A_7 [208-217], що відзначаються кубічною сингонією, оптичною

ізотропністю, прозорістю, найменшим коефіцієнтом заломлення світла n_g серед основних клінкерних мінералів.

5.6. Технологічні схеми виробництва білого портландцементу на основі регіональної сировинної бази України

В результаті виявлення фізико-хімічних особливостей процесів структуроутворення був встановлений ряд закономірностей, що послужили науковим підґрунтям для розробки параметрів і технологічного регламенту виробництва білого портландцементу (додатки Д, Е, Ж, З). При цьому враховувались властивості вихідної сировини, особливості складу сировинних сумішей та комбінованого способу виробництва.

В даній роботі для виробництва білого цементу з дво - і трикомпонентної сировинної суміші з додатком мінералізатора обрано комбінований спосіб. При цьому для зневоднення сировинного шламу застосовується фільтрація, що здійснюється у вакуум – фільтрах або в фільтр – пресах до одержання коржів з вологістю 10 – 12%. Подальша обробка коржа для підготовки його до подачі в обертову піч зводиться до струнної порізки та формування циліндрів діаметром 8-10 мм і довжиною 15-20 мм.

Комбінований спосіб виробництва дозволяє використовувати переваги підготовки сировинної суміші по мокрому способу і в першу чергу – досягти високого ступеню гомогенізації. При цьому зменшуються питомі витрати палива.

Розроблені технологічні схеми виробництва білого портландцементу відрізняються варіативністю, що визначається складом сировинних сумішей та властивостями їх компонентів (рис. 5.36 - 5.38).

Передбачено постачання крейди дробленої марки МД безпосередньо з кар'єрів Волчярівського або Здолбунівського родовищ, крейди Новгород – Сіверського родовища марки ММС-1 – після збагачення на спеціалізованій технологічній лінії. Постачання каоліну, гідроксиду алюмінію, кварцового

піску, гіпсу, речовин-мінералізаторів може здійснюватися залізничним або автомобільним транспортом.

Встановлені наступні норми запасів матеріалів: крейда – на 5 діб; каоліну, гідроксиду алюмінію, кварцового піску – 15 – 20 діб; гіпсового каменю – 30 – 40 діб.

В залежності від фізичних властивостей вихідних матеріалів використовують відповідні схеми та обладнання для підготовки сировини і приготування сумішей.

У випадку застосування розробленої двокомпонентної сировинної суміші крейда і каолін піддаються додатковому подрібненню у шоковій або молотковій дробарці та поступають в проміжні бункери, після чого дозуються і транспортером завантажуються до трубного млина. Одночасно в трубний млин подаються дозовані добавки речовин – мінералізаторів і вода.

Трубний млин футерується з середини зносостійкою резиною. Термін служби резинової футеровки в млинах в 2-3 рази перевищує довговічність футеровки з марганцовистої сталі. Застосування резинової футеровки дозволяє зменшити загальну масу млина на 15-20 тонн, шум в сировинному цеху на 12-15 децибел, час на монтаж і демонтаж футеровки - в 2,5-3 рази. При цьому продуктивність млина та тонина помелу шламу не змінюються.

У трубному млині застосовуються мелючі тіла з високоглиноземистого фарфору. Вздовж барабану млина матеріал проходить за рахунок неперервної подачі нових порцій матеріалу.

За відкритим циклом помелу матеріал, який надходить до млина подрібнюється до необхідної тонини, що характеризується за залишком 2 – 4 мас.% на ситі 10 000 отв/см².

Сировинний шлам надходить по трубопроводу з млина в вертикальні шламбасейни, де переміщується та гомогенізується. Коригування по коефіцієнту КН і одному з модулів (глиноземному чи силікатному).

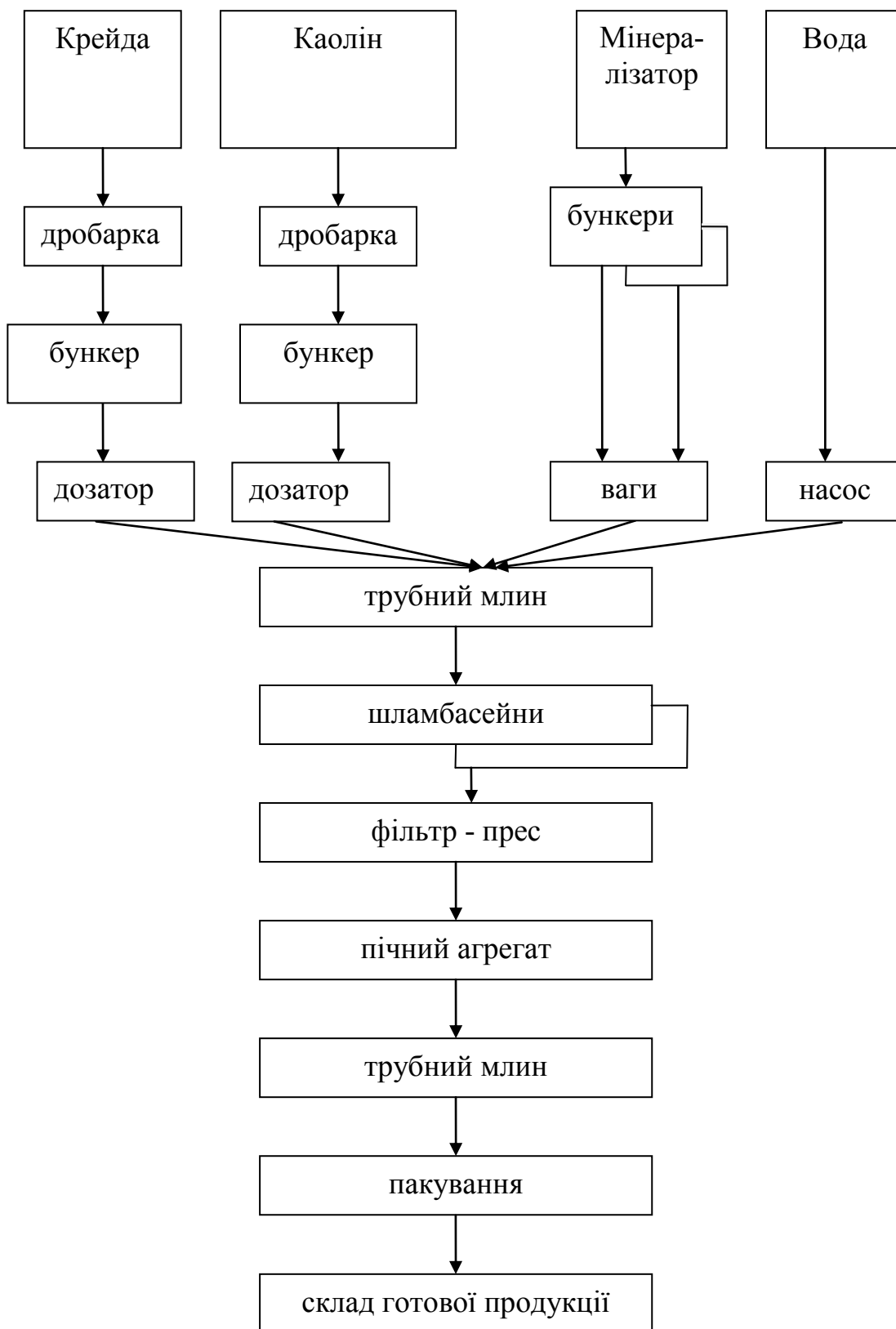


Рис. 5.36. Технологічна схема виробництва білого цементу з використанням двокомпонентної суміші

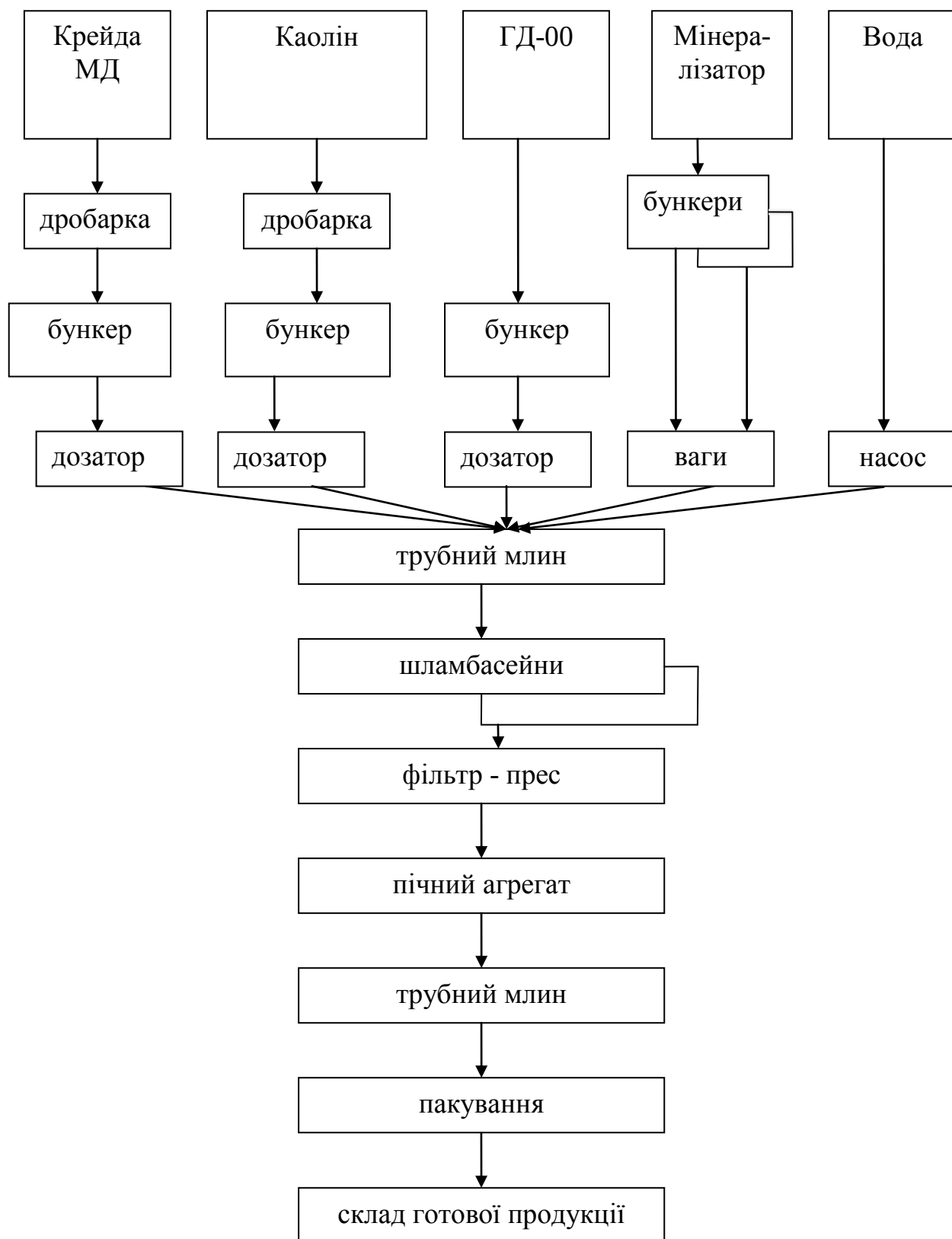


Рис. 5.38. Технологічна схема виробництва білого цементу з використанням трикомпонентної суміші

При коригуванні складу сировинного шламу продукт помелу з млина подається центробіжним насосом в перший вертикальний басейн. Потім готують новий сировинний шлам із підвищеним чи заниженим вмістом CaCO_3 (в залежності від хімічного складу шламу в першому басейні) і заповнюють ним другий вертикальний басейн.

Розраховані кількості шламу з першого та другого басейнів дозволяють отримати сировинний шлам заданого хімічного складу, змішуючи один з одним. Змішування проходить одночасним зливом шламу з першого і другого басейнів у великий горизонтальний басейн, у якому вони механічно перемішуються, зберігаються і усереднюються.

Після шламбасейну суміш з вологістю 36 - 38 мас.% через вібросито потрапляє в автоматичний фільтрпрес баштового типу, у якому відбувається розділення твердої і рідкої фази за допомогою фільтрації під тиском, а також промивка і просушка осаду. Товщина осаду може бути у проміжку 10 – 40 мм, температура фільтруючих суспензій 5 – 80 °С. З пресфільтрів отримують з вологістю 10 – 12 мас. % пласти, які потрапляють в коржерізку. На виході отримуємо продукт готовий до випалу в обертовій печі.

Пічний агрегат складається з обертової печі і колосникового холодильнику. Матеріал надходить до печі, в процесі проходження фізико-хімічних перетворень при максимальній температурі 1400-1450 °С надходить в колосниковий холодильник, де температура клінкеру зменшується до 80 — 120 °С. Після охолодження клінкер надходить у бункер для зберігання.

Дослідженнями інституту «НИИцемент» було виявлено, що ефективним способом отримання клінкера високої білизни є створення відновлювального газового середовища при випалі та охолодженні, що значно змінює склад залізовмісної фази.

Для підвищення ступеня білизни застосовується спосіб газового відбілювання клінкеру шляхом підтримання слабкого відновлювального газового середовища наприкінці зони спікання обертової печі та в процесі охолодження.

Механізм газового відбілювання клінкера базується на зменшенні ступеню окиснення барвних оксидів Fe^{3+} і Mn^{3+} до Fe^{2+} і Mn^{2+} з утворенням стійких сполучень:



Це супроводжується підвищенням білизни цементів, усуненням слабко зеленуватого відтінку в клінкері та цементі (при вмісті оксидів заліза до 0,5 мас.% і марганця до 0,02 мас. %). Газове відбілювання клінкера в процесі його охолодження забезпечується автоматичним регулюванням процесу випалу та охолодження з застосуванням комп'ютерної техніки.

Вказані заходи можуть бути застосовані як додаткові для подальшого підвищення білизни клінкеру при виготовленні супербілого (90 %) цементу.

З бункерів клінкер, гіпс і термоактивований каолін дозуються та надходять в трубний млин для сумісного помелу. В даній роботі для виготовлення білого цементу трубний млин сухого помелу, футерований альбітом, для помелу застосовуються мелючі тіла з альбіту.

Млин сухого помелу працює за замкненим циклом – недомелений клінкер знову подається у млин. На виході із млина отримуємо готовий продукт, який транспортується до силосів за допомогою аерозолоба, що являє собою нахилений короб, розділений по довжині м'якою перегородкою на дві камери. У верхню камеру подають портландцемент, а в нижню під тиском близько 4,9 МПа – повітря.

Потрапляючи через отвори перегородки в верхню камеру, повітря з портландцементом утворює рухому аеросуміш. Ця суміш направляється в силоси для зберігання, фасування у багатошарові паперові мішки та відвантаження цементу.

Відмінності технологічних схем виробництва білого портландцементу з трикомпонентних сировинних сумішей обумовлюються характеристиками алюмо – і кремнеземвмісних матеріалів, що застосовуються. Так, при використанні збагачених крейди та каоліну, гідроксиду алюмінію і пилло кварцу

відпадає необхідність їх додаткового подрібнення перед дозуванням та завантаженням до трубного млина.

5.7. Дослідно-промислова перевірка технології виробництва розчинів будівельних з використанням нових складів білого цементу

Згідно ДБН В.2.6-162:2010 будівельним розчином є суміш одного або кількох неорганічних в'язучих речовин, наповнювачів і води, а також у деяких випадках добавок і домішок, що використовуються для влаштування і розшивки швів кладки [218, 219]. Цементні розчинів із застосуванням білого цементу за вказаним ДБН можуть бути віднесені до будівельних розчинів із заданими властивостями, як відзначалось вище, можуть бути використані у будівництві, реставраційних роботах, виробництві архітектурно-оздоблювальних виробів.

Відомий склад цементного розчину, що містить мас. %: цемент білий 25,0; пісок кварцовий 75,0 [220]. Недоліком цього розчину є погіршення білизни цементного каменю відносно в'язучого при застосуванні кварцового піску як заповнювача.

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 [221-223] при наступному співвідношенні, мас. %: цемент білий 25,0; пісок кварцовий 62,5-69,0; каолін термічно активований 6,0-12,5 (табл. 5.10).

Цементний розчин готували шляхом дозування сировинних компонентів по масі, сухого змішування, змішування з водою при необхідному відношенні води і цементу. Отриманий розчин використовували для будівельних робіт протягом 1,0-1,5 годин (можуть бути також подані в форми для виготовлення архітектурно-оздоблювальних виробів).

Отримані результати тестувань показують, що запропоновані склади білого цементного розчину дозволять підвищити його рухомість, водоутримувальну здатність і зменшити розшарувальність, підвищити показники білизни

цементного каменю, матеріалів і виробів з нього та відповідно - архітектурну виразність споруд при будівельних і реставраційних роботах.

Таблиця 5.10.

Склад та властивості цементного розчину

Сировинні компоненти	Вміст компонентів, мас. %	
	стандартний розчин	розроблений склад
Цемент білий	25,0	25,5
Пісок кварцовий авдіївський	75,0	-
Старко		65,0
Каолін термічно активований	-	10,0
Відношення води і цементу по масі	0,40	0,45
Властивості :		
Рухомість, см	8,5	10,0
Водоутримувальна здатність, %	90,0	95,0
Розшарувальність, %	8,0	3,0
Марка по міцності на стиск	M25	M25
Марка по морозостійкості	P25	P25
Білизна, %	75	82

Показники інших властивостей розчину та виробів з нього незначно відрізняються від аналогічних показників стандартного розчину. Таким чином, нові склади розчину мають суттєву перевагу у порівнянні з відомими складами стандартного цементного розчину.

В умовах ТОВ "Фасад" (м. Київ) проведено дослідно-промислову перевірку технології виробництва розчинів будівельних з використанням

нових складів білого цементу, розроблених на основі наведених вище досліджень (додаток К).

Перевірку технологічних параметрів та випуск блоків і панелей із розшиванням горизонтальних і вертикальних швів проведено у виробничих умовах цеху № 4 ТОВ "Фасад" .

Для випробувань використовували будівельні розчини (табл. 5.11), що містять білий цемент нових складів, розроблених НТУУ «КПІ» на основі сировини України – з раціональних сумішей крейди, глинозем- кварцвмісних компонентів і мінералізаторів із заданими характеристиками поверхні та

Таблиця 5.11.

Шихтові склади будівельних розчинів

Код проби	Вміст компонентів, мас. %				
	Цемент білий	Пісок кварцовий	Каолін термічно активований	Лігносульфат технічний	Водоцементне співвідношення
A50	25	65	10	0.2	0,45
A51	22	66	12	0.2	0,45

дисперсністю шляхом випалу в печі в інтервалі максимальних температур 1400-1440⁰С, тонкого помелу з добавками гіпсу і термоактивованого каоліну.

Приготування будівельних розчинів для випробування проводили шляхом дозування компонентів (цементу, піску, каоліну) за масою, зачинення водою з добавкою ЛСТ як сповільнювача тужавлення згідно ДБН В.2.7-64-97 та механічного змішування.

У виробничих умовах ТОВ «Фасад» із застосуванням виготовлених будівельних розчинів було виготовлено 1 стінову панель із лицьової керамічної цегли вітчизняного виробництва (рис. 5.39).

Згідно ДСТУ Б В.2.7-23-95 до основних показників якості розчину, незалежно від його призначення, відносяться:

- для розчинної суміші

- рухомість,
- водоутримувальна здатність,
- розшаровуваність;
- для розчину
 - міцність на стиск у певному віці.



Рис. 5.39. Дослідно - промислова панель із використанням розчину на білому цементі

В результаті проведених тестувань встановлено, що розчин будівельний із застосуванням розроблених нових складів білого цементу забезпечує монтаж блоків і панелей, розшивання горизонтальних і вертикальних швів в стінах з панелей і блоків, облицювальні роботи відповідно вимог ДСТУ Б В.2.7-23-95 по показникам якості і стандартів EN за білизною (табл. 5.12).

Таблиця 5.12.

Показники якості розчину з білим цементом

Код суміші	Розчинна суміш			Розчин	
	Рухомість, см	Водоутрим. здатність, %	Розшаровуваність, %	Міцність на стиск, МПа	Білизна, %
A50	8,0	95	6,0	7,6	87,0
A51	10,0	96	6,0	10,1	85,0

5.8. Висновки

1. Фазовий склад і характеристики портландцементного клінкеру у значному ступені визначаються хіміко-мінералогічним складом сировинних сумішей. За результатами термодинамічного, рентгенівського, термічного та електронномікро-скопичного аналізів відзначені особливості фазових перетворень при високотемпературній обробці розроблених сировинних сумішей для виготовлення клінкеру білого портландцементу:

- при застосуванні мінералізаторів має місце інтенсифікація процесу руйнування ґраток основних породоутворюючих мінералів сировинних сумішей, що проявляється у зміщенні максимумів відповідних ендоефектів у область менших температур;
- після випалу синтезований клінкер білого цементу відрізняється від виробничих проб сірого цементу мінімізацією вмісту барвних оксидів і залізовмісних фаз, розвитком кристалічних фаз з меншим коефіцієнтом поглинання світла, в тому числі майєніту $C_{12}A_7$, що впливає на оптичні властивості та білизну.

2. 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 – вимогам стандартів провідних виробників (EN 197-1:2011, ASTM C 150).

3. Варіативність розроблених технологічних схем виробництва білого портландцементу із сировини України обумовлюється доцільністю створення відповідних підприємств на базі родовищ карбонатної сировини різних регіонів.

4. Результати виробничих випробувань вказують на ефективність використання у будівельній індустрії будівельних розчинів із застосуванням нових складів вітчизняного білого цементу для підвищення естетичних показників блоків і панелей та архітектурної виразності споруд.

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 прогнозованої 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, бінгаміська 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, бінгаміська 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 $E_\varepsilon = (1,32-2,40) \cdot 10^{-10}$ Дж/см³, коефіцієнт кінетичної стійкості $K_c = 0,30-0,71$.

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 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 пороодоутворюючих 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Люсов А. Н. Цементная промышленность СССР. Состояние и перспективы развития / Люсов А. Н. - М.: 1974.
2. Звонилкин Ю.Н. Развитие промышленности строительных материалов СССР за 1922 – 1982 гг / Звонилкин Ю.Н. – М.: Изд. ВНИИЭСМ, 1983. – 92с.
3. Петухова Н.Н. Цементная промышленность и рынки цементной продукции зарубежных стран / Петухова Н.Н. – М.: ВНИИЭСМ, 1991.- 74 с. - (Серия «Промышленность строительных материалов»).
4. Ривок вперед в цементній промисловості України // Капбудівництво, 2003. - № 7. - С. 50-52.
5. Салавеліс Д.Є. Конкурентоспроможність потенціалу цементного виробництва в країнах світу / Салавеліс Д. Є. / Вісник Хмельницького національного університету : наук. журнал. Економічні науки. – Хмельницький, 2010. - Т. 3, № 4. - С. 238 – 241.
6. Бакланов Г.М. Перспективы развития промышленности строительных материалов и задачи расширения минерально-сырьевой базы. Перспективы развития минерально-сырьевой базы промышленности строительных материалов УССР / Г.М. Бакланов, Н.П. Семененко – К.: Наукова думка, 1976. –7-23с.
7. Болдырев А.С. Технический прогресс в промышленности строительных материалов / А.С. Болдырев, В.И. Добужинский , Я.А. Рекитар - М.: Стройиздат , 1980.- 399 с.
8. Caijun Shi New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement / Caijun Shi, A. Fernández Jiménez, Angel Palomo // Cement and Concrete Research - V.: 2011 - pp 750-763.
9. Дмитриев А.М. Перспективы развития производства декоративных цементов / А.М. Дмитриев, Г.И. Чистяков // Цемент, 1977. - № 3. - с 2.
10. Кривобородов Р.Т. Современный уровень технологии цемента и развитие производства специальных и новых видов цементов / Р.Т. Кривобородов // - В кн.: Краткие тезисы докладов на всесоюзном научно-техническом

- совещании по химии и технологии цемента. - М.: 1978 - 25-26с.
11. Зубехин А.П. Белый портландцемент / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, П.В. Кирсанов // Ростов н/Д.: Ростовский гос. Ун-т, 2004. – 263 с.
 12. Majid N. The white cement market [Электронный ресурс] / Niknam Majid Majid. – 2012. – Режим доступа до ресурсу:
<http://www.intercem.com/ftpdocs/doha2012/Majid%20Miknam.pdf>.
 13. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов / Куколев Г.В. - М.: Высшая школа, 1966.- 463 с.
 14. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений / Бобкова Н.М. – Минск : Вышейшая школа, 1984. – 256 с.
 15. Физическая химия силикатов / [А.А. Пащенко, А.А. Мясников, Е.А. Мясникова, Е.А. Старчевская, В.С. Гумен]; под ред. А.А.Пащенко. – М.: Высш. шк., 1986. – 368 с
 16. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика / Ребиндер П.А. – М.: Знание, 1958. – 64 с.
 17. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики / Ничипоренко С.П. – К.: Наукова думка, 1968. – 76 с.
 18. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / Круглицкий Н.Н. – К.: Наукова думка, 1968. – 320 с.
 19. Куковский Е.Г. Превращения слоистых силикатов / Куковский Е.Г. – К.: Наукова думка, 1973. – 103 с.
 20. Физико-химическая механика дисперсных минералов / [С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич, В.В. Хилько]; под общ. ред. С.П. Ничипоренко– К.: Наукова думка, 1974. – 246 с.
 21. Физико-химическая механика дисперсных структур в магнитных полях / [С.П. Ничипоренко, И.Г. Гранковский, Г.А. Пасечник, Л.П. Черняк]; под общ. ред. Н.Н. Круглицкого – К.: Наукова думка, 1976. – 193 с.

22. Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов. / [Н.Н.Круглицкий, С.П. Ничипоренко, А.А. Панасевич, В.В. Минченко, Э.А. Костенко, М.А. Бедношея]; под общ. ред. С.П. Ничипоренко – К.: Наукова думка, 1978. – 204 с.
23. Штакельберг Д.И. Термодинамика структурообразования водносиликат-ных дисперсных материалов / Штакельберг Д.И. – Рига: Зинатне, 1984. – 200 с.
24. Лотов В.А. Взаимосвязь водно-физических, структурно-механических и теплофизических свойств влажных дисперсных материалов / Лотов В.А. // Стекло и керамика. – 2000. - № 5. – С. 17- 21.
25. Регулирование процессов структурообразования сырьевых цементных шламов. / А.А. Пащенко, Н.Н. Круглицкий, Л.С. Чередниченко, И.Ф. Руденко– К.: Вища школа, 1973. – 67 с.
26. Ходаков Г.С. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование / Ходаков Г.С. // Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2003. – т. XLVII - № 2. – С. 33 – 44.
27. Лотов В.А. Контроль процесса формирования структур в технологии керамических и силикатных материалов / Лотов В.А. // Стекло и керамика. – 1999. - № 5. – С. 21- 25.
28. Лотов В.А. Фазовые характеристики в технологии материалов на основе силикатных дисперсных систем / Лотов В.А. // Стекло и керамика. – 2002. - № 12. – С. 14- 17.
29. Черняк Л.П. Модели спекаемости и кристаллизационная структура глинистых систем / Л.П. Черняк, С.П. Ничипоренко //Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов. – К.: Наукова думка. – 1980. – С. 220-221.
30. Сидорин Н.И. Основы материаловедения / Н.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов, В.И. Макарова, /30/ – М.: Машиностроение, 1976. – 436 с.
31. Ржевская С.В. Материаловедение / С.В. Ржевская // [учебник, изд. 4-е.] – М.: Логос, 2004. - 413 с.

32. Сальник В.Г. Фізико-хімічна механіка дисперсних структур у технології будівельного фарфору / В.Г. Сальник, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк. - К.: Знання, 2012. – 158 с.
33. Черняк Л.П. Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу / Черняк Л.П. // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – Т.6.- № 5(14) – С. 8-10.
34. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Урьев Н.Б. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
35. Технология вяжущих веществ / [А.Н. Боков, Ю.М. Бутт, В.К. Дейнека, С.Д. Огороков, В.Н. Юнг] // под общ. ред. В.Н Юнга– М.: Госстройиздат, 1947. – 327 с.
36. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев - М.: Высшая школа, 1980. - 460 с.
37. Теория цемента / под ред. А.А.Пащенко. – К.: Будівельник, 1991. -168 с.
38. Taylor H. F. W. Cement Chemistry / Taylor H. F. W. – London: Thomas Telford Publishing; 2 edition, 1997 – 459 p.
39. Bogy R. X. The Chemistry of Portland cement / Bogy R. X. – New York: 1995. – 326p.
40. Kurdowski W. Chemia cement / Kurdowski W. - Warszawa: PWN, 1991. – 478s.
41. Hewlett Peter C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete / Hewlett Peter C. - London: Butterworth-Heinemann; 4 edition, 2004.- 1092 p.
42. Ghosh S.N. Advances in Cement Technology / Ghosh S.N. // Chemistry, Manufacture and Testing / Taylor & Francis, 2003. – pp. 828.
43. ДСТУ Б В.2.7-257:2011 (ГОСТ **965-89**) Портландцементы белые. Технические условия. – Стандартиздат, 1989.
44. Боженков П.И. Белый портландцемент / Боженков П.И. // Цемент, 1936, № I - с. 35-42.
45. Череповский С.С. Процесс отбеливания в производстве белого портландцемента: автореф. дис.канд. тех.наук: Череповский С.С. – М, 1946,- 18 с.

46. Будников П.П. Изучение реакций между каолином и CaCO_3 и получение белого цемента / П.П. Будников, О.М. Сологубова // Избранные труды. – К.: Изд. АН УССР, 1960. – с. 323-336.
47. Технология белого портландцемента / А.Н. Грачмян, П.П. Гайджуров, А.П. Зубехин, Н.В. Вэтыч. – М.: Стройиздат, 1970. – 72 с.
48. Рояк С. М. Специальные цементы / С. М. Рояк, Г. С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1993. - 416 с.
49. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / [Удачкин И.Б., Пашенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А.]– К.: Будівельник, 1988. – 104 с.
50. Воробьева Ю.И. Перспективы развития отрасли и состояние минерально-сырьевой базы / Ю.И. Воробьева, А.Д. Куделя // Перспективы развития минерально-сырьевой базы промышленности строительных материалов УССР – К.: Наукова думка. – 1976. – С. 324-332.
51. Потапенко С.В. Каолины и глины УССР / С.В. Потапенко, М.Н. Ключников – М.: Гос-геоллит, 1940. – 247 с.
52. Ващенко З.М. Глини Української РСР (1860 – 1960 роки) / Ващенко З.М. – К.: Изд. АН УССР, 1963. – 199 с
53. Мала гірнича енциклопедія. В 3-х т. / За ред. В. С. Білецького. — Донецьк: Донбас, 2004.
54. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности / [Мороз И.И., Комская М.С., Сивчикова М.Г.] – М.: Легкая индустрия, 1976. – т. 1 – 296с.
55. Каолины Украины. Справочник / [Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н., Русько Ю.А., Мороз И.И., Комская М.С., Теодорович Ю.Н.] – К.: Наукова думка, 1982. - 367 с.
56. Технология белого портландцемента / А.Н.Грачмян, П.П.Гайджуров, А.П.Зубехин, Н.В.Вэтыч - М.: Стройиздат, 1970. – 72 с.
57. Химия и технология производства декоративных цементов. /[И.Ф. Пономарев, Л.И.Холопова, А.Н.Грачмян и др.] Цемент, - 1974 - № 9. - с.33-35.

58. Слободяник Й.Я. Влияние резкого охлаждения клинкера на цвет и свойства цементов/ [Й.Я. Слободяник, В.Е. Кордюков] // Цемент - 1938 – с. 8 -10
59. Грачмян А.Н. Исследование процесса отбеливания цементного клинкера быстрым охлаждением в воде: автореф. дис. канд. техн. наук.: А.Н. Грачмян. - Новочеркасск, 1955. – 18 с.
60. Чистяков Г.И. Влияние условий отбеливания клинкера на декоративные свойства цементов / Чистяков Г.И. // В кн.: Шестой международный конгресс по химии цемента - М.: 1976. - т.3. - с. 158-161.
61. Долежай К. Влияние окрашенных окислов металлов и степени охлаждения на белизну белого портландцемента / К. Долежай // В кн.: Шестой международный конгресс по химии цемента - М.: 1976. - т. 3, - с. 278-280.
62. Зубехин А.П. Эффективные способы обжига и отбеливания клинкера при получении декоративных цементов/ Зубехин А.П. - М.: ВНИИЭСМ, 1979. - 60 с.
63. Гайцжуров П.П. Исследование окислительно-восстановительных процессов клинкерообразования и свойств цементов с различным содержанием окислов железа, разработка способов их производства: автореф. дис. докт. техн. наук.: П.П. Гайцжуров - М.:1981. - 44 с.
64. Грачмян А.Н. Влияние различных газовых сред при обжиге клинкера белого портландцемента на его свойства / А.Н. Грачмян, П.П. Гайцжуров, И.Ф. Пономарев // В кн.: Технология белого и цветных цементов - Ростов н/Д.: 1965. - с. 41-49.
65. Особенности влияния восстановительных условий и минерализаторов на структуру и свойства клинкера белого портландцемента. / [А.Н.Грачмян, П.П.Гайджуров, А.П.Зубехин, А.Н.Моторина] // В кн.: Влияние газовой среды на химические реакции в производстве силикатных материалов: Тез. докл. Всесоюзн. Совещ. Вильнюс, 1974. - с. II7-II8.
66. Калашников А.П. Исследование влияния различных сред при охлаждении клинкера на структуру и свойства его железосодержащей фазы: автореф. дис. канд.техн. наук.: А.П. Калашников – Новочеркасск.: 1965. - 18 с.

67. Грачмян А.Н. Повышение белизны цементного клинкера резким охлаждением его в растворах некоторых солей.-В ер.: Исследования в области химии и технологии силикатов: Тр. НПИ/ А.Н. Грачмян, Г.П. Воликова – Новочеркасск.: 1970. - т. 202. - с. 26-27.
68. Воликова Р.П. Исследование процессов отбеливания портландцементного клинкера в растворах солей и кислот: автореф. дис. канд. техн. наук.: Р.П. Воликова – Новочеркасск.: 1970. —18 с.
69. Ибрагимов Ж.А. Повышение белизны белого портландцементного клинкера путем отбеливания в водных растворах аминоспиртов: автореф. дис. канд. техн. наук.: Ж.А. Ибрагимов – Киев.: 1978. – 18 с.
70. Зубехин А.П. Влияние водяных паров на процесс образования и свойства клинкера белого портландцемента / А.П. Зубехин, Ю.И. Мандрыкин // В кн.: Технология белого и цветных цементов: Тр. НПИ– Новочеркасск.: 1970. - т.227. - с.37-40.
71. Нехорошев А.В. Теоретические основы технологии тепловой обработки неорганических строительных материалов/ Нехорошев А.В. – М.: Стройиздат , 1967.- 499 с.
72. Куколев Г.В. О роли жидких и твердых фаз при спекании огнеупорных материалов // Сборник трудов по химии и технологии силикатов / Г.В. Куколев, С.И. Щеглов – М.: Промстройиздат. – 1957. – С. 302-323.
73. Будников П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг - М.: Стройиздат , 1971.- 488 с.
74. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Третьяков Ю.Д. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
75. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. // Мчедлов-Петросян– М.: Стройиздат, 1972. – 361 с.
76. Изучение процессов нагревания глин / [А.В. Ралко, И.А. Кравцов, Г.Ф. Пащенко, Н.Н. Круглицкий] // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем – К.: Наукова думка.-1973.- вып.5 – С.123 – 129.

77. Павлов В.Ф. Особенности превращения кремнезема, содержащегося в глинах / Павлов В.Ф. // Труды института НИИСтройкерамика. – 1973. – вып.38. – С. 3 – 11.
78. Мороз И.Х. Термические превращения кремнезема / И.Х. Мороз, Г.Н. Масленникова // Стекло и керамика. – 1985. - № 12. – С. 21-23.
79. Kreckel O. Die Auflezung des Quarses im Porzellangefuge wahrend des Brandes / Kreckel O. // Silikattechnik. – 1983. – v. 34. - № 7 – p. 210 – 212.
80. Влияние термической обработки на процессы образования и поведения кристаллизационных структур монтмориллонита / [Минченко В.В., Мищенко С.Ф., Шклярская И.Н., Ничипоренко С.П., Сергиенко Р.В.] // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – К.: Наукова думка. -1971. – С. 196 – 198.
81. Грум-Гржимайло О.С. Преобразование каолинита при нагревании / Грум-Гржимайло О.С. // Труды института НИИСтройкерамика. – 1986. – вып. 58. – С. 23 – 29.
82. Кинетика дегидратации просьяновского каолина в составе фарфоровых масс / [Удалов Ю.П., Черкашина Л.М., Оганесян И.Г., Колчина Е.В.] // Стекло и керамика. – 1989. - № 2. – С. 21 – 23.
83. Полубояринов Д.Н. Высокоглино-земистые керамические и огнеупорные материалы/ Д.Н. Полубояринов, В.Л. Балкевич, Р.Я. Попильский –М.: Госстройиздат, 1960.- 232с.
84. Кононов М.Е. Исследование зависимости физико-технических свойств и фазового состава кианитового концентрата от температуры обжига / М.Е. Кононов, О.В. Поваляева, О.А. Ефимова // Силикатные материалы из минерального сырья и отходов промышленности. – Л.: Наука. – 1982. – С. 27 – 35.
85. Балкевич В. Л. Техническая керамика/ Балкевич В.Л. — М.: Стройиздат, 1984. —256 с.
86. Классен В. К. Обжиг цементного клинкера/ Классен В. К. – Красноярск.: Стройиздат, Красноярск. отд., 1994.- 323с.

87. Масленникова Г.Н. Действие минерализаторов на спекание фарфоровых масс / Г.Н. Масленникова, Т.И. Конешова // Стекло и керамика. – 1987. - № 4. – С. 13-19.
88. Locsei B.P. The role of mineralizers in some processes of silicate chemistry. Part 1. The reaction of AlF_3 and kaolinite / Locsei B.P. // Interceram. – 1980. – 29, № 3. – P. 392-397.
89. Орлова Р.Г. Влияние минерализаторов на спекание, структуру и свойства муллитового фарфора / Р.Г. Орлова, В.Д. Бешенцев, Э.П. Богданис // Стекло и керамика. – 1980. - № 9. – С. 16-17.
90. Черняк Л.П. Структурообразование и свойства глин с добавкой фторида натрия / Л.П. Черняк., Т.М. Лобасова // Стекло и керамика. – 1976. - № 12. - С. 18 – 20.
91. Влияние фторидов различной природы на свойства санитарной керамики / А.И. Чеберко, Я.И. Белый, Т.А. Шевченко, В.В. Коледа, Н.Ф. Смакота // Вопр. химии и хим. технологии. - 2003. - № 5. - С.63-67
92. Черняк Л.П. Влияние минерализатора на спекание и свойства глин / Л.П. Черняк, Н.Ф. Левандовская, В.Л. Балкевич // Стекло и керамика. – 1988.-№ 5. - С. 15 – 16.
93. Торопов Н.А. Роль минерализаторов в формировании цементного клинкера / Н.А. Торопов, С.Л. Голыинко-Вольфсоян, М.М. Сычев // В кн.: Тр.совещания по химии цемента, М., 1956. - с. 78-82.
94. Волконский Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности/ Б.В. Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д. Макашев - М.:Стройиздат, 1964. - 200 с.
95. Грачмян А.Н. Влияние минерализующих добавок на процесс обжига и свойства клинкера белого портландцемента / А.Н. Грачмян, А.П. Зубехин // Тр. Новочеркасского политехн. института, 1962. - т.129. - с. 3-22.
96. Зубехин А.П. Влияние некоторых катионов и анионов минерализаторов на процесс минералообразования и структуру цементного клинкера: автореф. дис. канд. техн.наук: А.П. Зубехин – Новочеркасск.: 1964. – 24 с.

97. Зубехин А.П. Влияние минерализаторов на свойства жидкой фазы клинкера белого портландцемента / А.П. Зубехин, В.М. Леонов // В кн.: Технология белого и цветных цемента: Тр. НПИ /– Новочеркасск.: 1970. - т.227. - с.57-62.
98. О минералогическом составе белого портландцемента, содержащего фтор. / Э.М.Гольдшмидт, С.Л.Кругляк, Н.А.Соколова и др. // Цемент, 1976. - № I, - с. 17-18.
99. Зубехин А.П. Роль фазовых и кристаллохимических превращений в теории и технологии белого портландцемента / Зубехин А.П. // Изв. Северо-Кавк. Научного центра высшей школы. Технические науки - 1978. - . Вып. 4. - с. 103-108.
100. Зубехин А.П. Особенности процесса формирования клинкера белого портландцемента / А.П. Зубехин, В.В. Китаев, А.Н. Моторина // Изв. Сев.-Кавк. Научн. центра высшей школы, Технические науки - 1980. – Вып. I, - с.8-10.
101. Гулямов М.Г. Получение высокоалитового белого портландцемента. В кн.: Технология и свойства специальных цемента/ М.Г. Гулямов, И.С. Канцельпольский - М.: 1967. - с. 425-437.
102. Структурные и кристаллохимические превращения в фазах и свойства клинкера белого портландцемента / А.П.Зубехин, В.В.Китаев, С.П.Голованова и др. // Физико-химические исследования клинкеров и цемента. Тр. НИИЦементов - М.: 1979. - с.42-65.
103. Бутт Ю.М. Влияние окиси алюминия на свойства трехкальциевого силиката. В кн.: Научн.сообщения НИИЦементов/ Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев, В.Е. Каушанский - М.: 1965 - Вып. 20(51). - с.45-49.
104. Murthy, V. S. R. Structure And Properties Of Engineering Materials / Murthy V. S. R. – Tata McGraw-Hill Education, 2003. – 566 p.
105. Ньютон, Р. Э. Свойства материалов. Анизотропия, симметрия, структура / Ньютон Р. Э. – М.: Изд-во «ИКИ», 2007. – 656 с.

106. Бирман, Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел. Том 1 / Дж. Бирман. – Изд-во: Мир, 1978. – 351 с.
107. Duda, W. H. Cement Data Book, Volume 3: Raw Material for Cement Production / W. H. Duda. – French & European Pubns, 1988. – 188 p.
108. Shi C. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement / C. Shi, A. F. Jiménez, A. Palomo // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41, Issue 7. – P. 750–763.
109. Hökfors, B. On the phase chemistry of Portland cement clinker / B. Hökfors, D. Boström, E. Viggh // Advances in Cement Research. – 2014. – Vol. 27, Issue 1. – P. 50–60.
110. Durgun, E. Understanding and controlling the reactivity of the calcium silicate phases from first principles / E. Durgun, H. Manzano, R. J. M. Pellenq, J. C. Grossman // Chemistry of Materials. – 2012. – Vol. 24, Issue 7. – P. 1262–1267.
111. Freitas, A. A. From lime to silica and alumina: systematic modeling of cement clinkers using a general force-field / 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.
112. Mertens, G. Minéralogie des silicates de calcium présents dans des mortiers anciens à Tournai / G. Mertens, J. Elsen, D. Laduron, R. Brulet // ArchéoSciences. Varia. – 2006. – Vol. 30. – P. 61–65.
113. Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрея; пер. с англ. – Л.: Недра, 1985. – 512 с.
114. Павлишин В. І. Вступ до мінералогії: курс лекцій / В. І. Павлишин. – К.: Видавництво Державного геологічного центру, 1997. – 40 с.
115. ДСТУ Б А.1.1-5-94. Загальні фізико-технічні характеристики та експлуатаційні властивості будівельних матеріалів. Терміни та визначення. – Введ. 01.10.94. – К.: Мінбудархітектури України, 1994. – 49 с.
116. Боженков П.И. Цветные цементы и их применение в строительстве/ П.И. Боженков, Л.И. Холопова— Л.: Стройиздат, 1968. 174 с.

117. Технология и свойства декоративных цементов / А.Н.Грачян, П.П.Гайджуров, А.П. Зубехин и др. М.: ВНИИЭСМ, 1975. – 68 с.
118. Зубехин А.П. Низкоалюминатный белый цемент для асбестоцементных изделий / А.П. Зубехин, Е.Е. Сумин, В.В. Китаев // Цемент - 1980. - № 10. - с.14-15.
119. Голованова С.П. Декоративные силикатные материалы в архитектурном дизайне / С.П. Голованова, А.П. Зубехин, Ю.Т. Коженцев // Цемент - 1997. - №2. - с.31-32.
120. Декоративные цементы, бетоны и отделочные материалы / П.П. Гайджуров, С.П. Голованова, И.Ф. Никифоров, В.В. Верещака. - Новочеркасск: ЮРГТУ, 1999. - 107 с.
121. Сухие строительные смеси: Справочное пособие / Карапузов Е.К., Лутці Г, Герольд Х., Толмачев Н.Г. Спектор Ю.П. - К.: Техніка, 2000. - 226 с.
122. Никифоров Ю.В. Развитие производства сухих строительных смесей / Никифоров Ю.В. // Цемент и его применение - 2000. - №5. - с.20-23.
123. Черняк Л.П. Критерії вибору сировини для сучасного виробництва будівельної кераміки / Черняк Л.П. // Строительные материалы и изделия.- 2003.- №1 – С. 2-4, №2 - С.6-8.
124. Паламарчук М. М. Минеральные ресурсы и формирование промышленных территориальных комплексов/ М. М. Паламарчук, И. А. Горленко, Т. Е. Яснюк – К.: Наукова думка, 1978. – 220 с.
125. Паламарчук М. М. Географія мінеральних ресурсів Української РСР/ М. М. Паламарчук, І. О. Горленко, Т. Є. Яснюк – К.: Рад. школа, 1985. – 135 с.
126. Мищенко В.С. Минерально-сырьевой комплекс Украинской ССР / Мищенко В.С. – К.: Наукова думка, 1987. – 232 с.
127. Сивий М. Територіальна структура мінерально-сировинних ресурсів Поділля / Сивий М. // Наук.записки ТНПУ. Серія: Географія - Тернопіль, 2003. – № 2.-С.138-146.
128. The GUIDE–BOOK on the Ukrainian cement and concrete industry 1998/99 – К.: Company «Leocement»@State Concern «Ukrcement», 2000. – 110 p.

129. 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.
130. Дорогань Н.О Коагуляціна 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.
131. Дорогань Н.О. Вплив глиноземвмісного компоненту на структуроутворення клінкеру білого цементу / [Н.О. Дорогань, Л.П. Черняк] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна кераміка. – Київ. – 2013- №48.- С. 45 – 50.
132. 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.
133. Дорогань Н.А. Особенности коагуляционной структуры шлама белого цемента / [Н.А. Дорогань, Л.П. Черняк, А.В. Миронюк] // Вопросы науки и техники Часть II. – Новосибирск: Изд. «ЭКОР - книга», 2012. – С. 49 – 54.
134. Дорогань Н.А. Состав и структурообразования цементного клинкера / [Н.А. Дорогань, Л.П. Черняк] //VI Междунар. заочная научно-практ. конф. «Научная дискуссия: вопросы технических наук ». – Москва. – 2013. – С. 97
135. Dorogan N.A. Fertigungstechnologie des weißen Zements - Aspekte der Strukturierung / [N.A. Dorogan., L.P. Chernyak, V.A. Svidersky] // Eurorean applied sciences, ORT Publishing - Stuttgart, Germany.- 2013.- № 10-2. - p. 8-13.
136. Дорогань Н.А. Кварцевый песок как фактор структурообразования цементного шлама / Н.А. Дорогань, Л.А. Нудченко, Л.П. Черняк // Zbior raportow naukowych “KNOWLEDGE SOCIETY”–Warszawa:Sp.z/o.o.«Diamond traidtng tours», 2014,s.39-43.
137. Хигерович М.И. Физико-химические и физические методы исследования строительных материалов/ М.И. Хигерович, А.П. Меркин – М.: Высш. шк., 1968. – 191 с.

138. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ/ В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев – М.: Высш. шк., 1981. – 334 с.
139. Зубехин А.П. Физико-химические методы исследований тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А.П. Зубехин, В. И. Страхов, В.Г. Чеховский - С-Пб.: «Синтез», 1995. - 189 с.
140. Экспериментальная и техническая петрография / Е.Н. Граменицкий, А.Р. Котельников, А.М. Батанова, Т.И. Щекина, П.Ю. Плечов – М.: Научный Мир, 2000. – 416 с.
141. Заварзина Е.И. О методах химического анализа глин и каолинов / Е.И. Заварзина, Н.В. Родникова //Труды института НИИстройкерамика.–1953.– вып.8. -С. 167– 86.
142. Rettig S. L. Comparison of rapid methods for chemical analysis of milligram samples of ultrafine clays / S. L. Rettig, J. W. Marinenko, H. N. Khoury, B. F. Jones // Clays and Clay Minerals– 1983. - V. 31 - № 6. - P. 440-446.
143. ГОСТ 21216.0 – 93 - ГОСТ 21216.12 - 93. Сырье глинистое.. Методы анализа. – Взамен ГОСТ 21216.0 – 81 - ГОСТ 21216.12 - 81; Введ. 01.01.98. – К.: Госстандарт Украины,1997. – 71 с.
144. Бутт Ю.М. Лабораторный практикум по общей технологии силикатов/ Ю.М. Бутт, М.А. Матвеев, Г.Н. Дудеров –М.: Промстройиздат,1948.–235 с.
145. Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса / Юрчак И.Я., Августиник А.И., Запорожец А.С., Ковельман Г.А., Колюн Н.Е. – М.: Легкая индустрия, 1971. – 432 с.
146. ДСТУ Б В.2.7-60-97. Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація. – Введ. 01.07.97. – К.: Держком-містобудування України,1997. – 12 с.
147. Клюковский Г.И. Лабораторный практикум по общей технологии строительных материалов/ Г.И. Клюковский, Г.Г. Ульянова – М.: Высшая школа, 1982. – 208 с.

148. Пащенко А.А. К вопросу определения гидрофобности пористых дисперсных материалов / А.А. Пащенко, А.А. Крупа, В.А. Свицерский // Докл. АН УССР. – Сер. Б. – 1974. - №10. – С. 913-916.
149. Горшков В.С. Термография строительных материалов/ В.С. Горшков– М.: Стройиздат, 1968. – 238 с.
150. Уэндландт У. Термические методы анализа: Пер. с англ/ У. Уэндландт– М.: Мир, 1978. – 526 с.
151. Erdey L. Differential thermogravimetry / L. Erdey, F. Paulik, I. Paulik // Nature. – 1954. – Vol.174.- N 4436. – pp. 885 – 886.
152. Paulik F. Der derivatograph. I. Mitteilung. Ein automatisch registrierender apparat zur gleichzeitigen Austuehrung der differential-thermoanalyse, der thermogravimetrischen und der derivativ-thermogravimetrischen untersuchungen / F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey // Z. analyt. chem. – 1958. – B. 160. – pp. 241 – 252.
153. ДСТУ Б А.1.1-8-94. Метод термічного аналізу матеріалів. Терміни та визначення.–Введ.01.10.94.–К.:Держкоммістобуд. України,1994–36с.
154. Круглицкий Н.Н. Методы физико-химического анализа промывочных жидкостей/ Н.Н. Круглицкий, Э.Г. Агабальянц – К.: Техніка, 1972. – 160 с.
155. Горбунов Н.И. Минералогия и коллоидная химия почв/ Горбунов Н.И. – М.: Наука, 1974. – 314 с.
156. Пономарев В.В. Рентгеноструктурные методы исследования в инженерной геологии/ Пономарев В.В. – М.: Недра,1981. – 194 с.
157. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов/ Михеев В.И. - М.: Госгеол-техиздат, 1957. – 870 с.
158. ДСТУ Б А.1.1-8-94. Метод рентгеноструктурного аналізу матеріалів. Апаратурне оформлення. Терміни та визначення. – Введ. 01.10.94. – К.: Держкоммістобудування України,1994. – 33 с.
159. Черняк Л.П. Определение минералогического состава глинистого сырья с помощью ЭВМ / Л.П. Черняк, И.П. Нестеренко, А.С. Сорока // Стекло и керамика. – 1979. - № 3. - С. 17 – 19.

160. Методические рекомендации по применению ЭВМ для расчета минералогического состава глинистого сырья / Черняк Л.П., Сорока А.С. – К.: Изд. НИИСМИ, 1980. – 11 с.
161. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Ч.3./ Круглицкий Н.Н. - Київ: Вища школа, 1977. - 136 с.
162. Fischer W. Rechnergestutzte auswertung rheologischer Messungen an Giebschlikern / W. Fischer, H. Melzer, M. Serdjukow // Baustoffindustrie. – 1983. – v. 26. - № 6 - p. 186 – 188.
163. Викторов А.М. Строительная петрография / Викторов А.М. – М.: Высш. шк., 1968. – 147 с.
164. ДСТУ Б А.1.1-10-94. Метод мікроскопічного кількісного аналізу структури матеріалів. Терміни та визначення. – Введ. 01.10.94. – К.: Держкоммістобудування України, 1994. – 36 с.
165. ДСТУ Б А.1.1-9-94. Метод електронної мікроскопії матеріалів. Терміни та визначення. – Введ. 01.10.94. – К.: Держкоммістобудування України, 1994. – 29 с.
166. Паращенко О.Д. Контроль качества строительных материалов/ О.Д. Паращенко, А.С. Шульга, К.А. Валешко – К.: Будівельник, 1985. – 79 с.
167. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О., Сорока А.С. Програмне забезпечення технології портландцементу // Строительные материалы и изделия. – 2014. - № 1 (84). – С. 16-17.
168. Дорогань Н.О. Портландцементний клінкер з різновидами каоліну / [Н.О. Дорогань, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ».- Харків: НТУ «ХПІ». – 2014. - № 51 (1093) .–С.46 – 53.
169. Свідоцтво про реєстрацію авторського права №49371 Комп'ютерна програма «КЛІНКЕР» / Н. О. Дорогань, В.А. Свідерський, Л. П. Черняк; дата реєстрації 30.05.2013.
170. Дорогань Н.А., Голоюх І.А., Черняк Л.П. Вплив складу сировинної суміші на характеристики портландцементного клінкеру // Молодий вчений. – 2014. - № 11(14).- с. 8-11.

171. Дорогань Н.О. Вплив мінералізаторів на структуроутворення клінкеру для білого цементу / [Н.О. Дорогань, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк] // Матеріали VII Міжнародної науково – технічної WEB - конференції «Композиційні матеріали». – Київ. – 2013. – С. 10 – 15
172. Дорогань Н.О. Структуроутворення клінкеру для білого цементу / [Н.О. Дорогань, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк] // Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании» материалы (в 3-х томах) том 3. – Дніпропетровськ, Варна. – 2013. – С. 60 – 64.
173. 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 и образовании» материалы. – Дніпропетровськ, Варна. – 2014. – С. 185-192.
174. 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. – Київ. – 2015. – 24 с.
175. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Цементи загально будівельного призначення. Технічні умови – Введ. 01.09.2011. – К.: Мінрегіонбуд України, 2011. – 14 с.
176. ДСТУ Б В.2.7-112-2002. Цементи. Загальні технічні умови. – Введ. 31.01.2002. – К.: Держбуд України, 2002. – 39 с.
177. ДСТУ Б EN 197-1:2008. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів. – Введ. 01.07.2009. – К.: Мінрегіонбуд України, 2009. – 24 с.
178. Зозуля П.В. Проектирование цементных заводов / П.В. Зозуля, Ю.А. Никифоров - С.-Петербург: Синтез. 1994.- 444 с.
179. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посіб.: у 2 ч.- Ч.I : Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів / Л.Л. Брагіна, А.М. Корогодська, Я.М. Пітак [та ін.] ; за ред.. М.І. Рищенко. –

Харків: Підручник НТУ «ХПІ», 2012. – 332 с.

180. Роберт У. Себеста. Основные концепции языков программирования = Concepts of Programming Languages / Пер. с англ. — 5-е изд. — М.: Вильямс, 2001. — 672 с.
181. Сычев М.М. Технологические свойства сырьевых цементных шихт / Сычев М.М. - М.: Госстройиздат, 1962. – 136 с.
182. Дорогань Н.О. Регулювання коагуляційної структури шламу білого цементу / [Н.О. Дорогань, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк] // Вісник Національного технічного університету «ХПІ».- Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. - № 32. – С. 77 – 81.
183. 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.
184. 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. – Київ. – 2012. – С. 189.
185. Дорогань Н.О. Склад і коагуляційна структура цементного шламу / [Н.О. Дорогань, Л.П. Черняк] // Матеріали VI Міжнарод. науково – техн. WEB - конференції «Композиційні матеріали». – Київ. – 2012. – С. 37 – 40.
186. Хилько В.В. Коагуляционные структуры дисперсий природных смесей глинистых минералов / В.В. Хилько, С.П. Ничипоренко // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем – К.: Наукова думка. -1968.- С.297 – 302.
187. Хилько В.В. Коагуляционные структуры тройных смесей глинистых минералов / В.В. Хилько, С.П. Ничипоренко // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем – К.: Наукова думка. -1971. – С. 152 – 157.

188. Хилько В.В. Изучение коагуляционных структур дисперсий смесей глинистых минералов / В.В. Хилько, С.П. Ничипоренко // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем – К.: Наукова думка. -1973.- С.101 – 104.
189. Гончаров Ю.И. Минералогия и особенности реологии глин каолинит-иллитового состава / Ю.И. Гончаров, Е.А. Дороганов, К.В. Жидов // Стекло и керамика. – 2003. - № 1. – С. 19 – 23 .
190. Слюсарь А.А. Реологические свойства и критическая концентрация структурообразования суспензий каолина с комплексными добавками / А.А. Слюсарь, О.А. Слюсарь, Н.М. Здоренко // Стекло и керамика. – 2008. - № 8. - С. 35 – 36.
191. Лиюфильность и физико-химическая механика дисперсий глинистых минералов // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем/ Ф.Д. Овчаренко, Н.Н. Круглицкий, Ю.И .Тарасевич, С.П. Ничипоренко– К.: Наукова думка. - 1968. – С. 3 – 13.
192. Куковский Е.Г. Роль поверхности глинистых минералов во взаимодействии с дисперсионной средой / Куковский Е.Г. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем – К.: Наукова думка. -1968. – С. 14 – 19.
193. Дорогань Н.А. Особенности структурообразования белого цемента / [Н.А. Дорогань] // Химия и технология полимерных и композиционных материалов. - Москва: ИМЕТ РАН. – 2012. – С. 133.
194. Дорогань Н.О Питання оптимізації хімічної технології білого цементу / [Н.О. Дорогань] //Збірка наукових праць за матеріалами міжнародної науково – практичної конференції «Наука та сучасність Випуск 3». – Київ: «НАІРІ». – 2013. - С. 67.
195. 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.– Донецьк: «Ноулідж». – 2013. – с. 115
196. Пат. 78247 Україна, МПК (2013.01) C04B 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.
 197. Пат. 88839 Україна, МПК (2014.01) C04B 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.
 198. Пат. 100296 Україна, МПК (2015.01) C04B 28/04 (2006.01), C04B 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.
 199. 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.
 200. 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». - Vienna (Austria): – 2015. - С. 283-289.
 201. Лазаренко Є.К. Мінералогічний словник / Є.К. Лазаренко, О.М. Винар - К.: Наукова думка. - 1975. – 774 с.
 202. Павлишин В.І. Основи морфології та анатомії мінералів. Навчальний посібник / Павлишин В.І. – К.: Видавництво Київського університету, 2000. – 186 с.
 203. Winter Nicholas B. Understanding Cement. - WHD Microanalysis Consultants Ltd., 2012. - 206 p.

204. Bodil Hökfors, Dan Boström, Erik Viggh, Rainer Backman On the phase chemistry of Portland cement clinker / *Advances in Cement Research*, 2014. - V. 27. - Issue 1. - pp 50 –60.
205. Michael C. Clinker C3S paramount [Электронный ресурс] / Clark Michael. – 2013. – Режим доступа до ресурсу:
<http://www.cemnet.com/Articles/story/151799/clinker-c3s-paramount.html>.
206. Fletcher K. E. The analysis of belite in Portland cement clinker by means of an electron-probe micro analyser / *Magazine of Concrete Research*, 1968. - V. 20. - Issue 64. - pp 167 –170.
207. Larbi Kacimi , Angélique Simon-Masseron, Souria Salem, Abdelhamid Ghomari. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity / *Cement and Concrete Research*, 2009/ - V. 39. - Issue 7 - pp 559–565.
208. Jeevaratnam J., Glasser L.S.D., Glasser F.P. Structure of Calcium Aluminate, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Nature*, 1962. - V. 194. - N. 4830.- P. 764 765.
209. Hentschel G. Mayenit, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, und Brownmillerit, $2\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, zwei neue Minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges // *Neues Jahrb. Mineral. Mh.*, 1964. - P. 22-29.
210. Bartl H., Scheller T. Zur Struktur des $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Neues Jahrb. Mineral. Mh.*, 1970. - V.35.- P. 547-552.
211. Bouhifd, M. A. Premelting and calcium mobility in gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) and parawollastonite (CaSiO_3) / M. A. Bouhifd, G. Gruener, B. O. Mysen // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2002. – Vol. 29, Issue 10. – P. 655–662.
212. Boysen, H. Structure and oxygen mobility in mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$): a high-temperature neutron powder diffraction study / H. Boysen, M. Lerch, A. Stys, A. Senyshyn // *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*. – 2007. – Vol. 63. – P. 675–682.
213. Galuskin, E. V. Classification and potential new minerals in the “mayenite group”. 20th General Meeting of the IMA (IMA2010) / E. V. Galuskin, V. M. Gazeev, N. N. Pertsev. – Budapest, Hungary, CD of Abstracts, 2010. – 493 p.

214. Ординарцев Д.П. Получение однофазного майенита $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})_0$ / Д.П. Ординарцев, А.С. Толкачева // Тезисы докладов XX молодежной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". Екатеринбург, 2010 - С. 284-285.
215. Толкачева А.С. Получение монокристаллов майенита $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ / Толкачева А.С. // IX Рос. ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" - Москва.: 2012 г. С. 402.
216. Толкачева, А. С. Фазовые переходы в майените $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ / 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.
217. Майенит. GeoWiki. Электронный ресурс: <http://wiki.web.ru/wiki/>
218. Гоц В.І. Бетони і будівельні розчини / Гоц В.І. - К.: ТОВ „Ексоб”, 2003. – 472 с.
219. Рунова Р.Ф. Технологія модифікованих будівельних розчинів / Р.Ф. Рунова, Ю.Л. Носовський – К.: Видавництво КНТУБіА, 2007. -256 с.
220. Захарченко П.В. Сучасні композиційні будівельно-оздоблювальні матеріали. Підручник / П.В. Захарченко, Ю.О. Галаган, О.М. Гавриш. - К.: КНУБА, 2005. – 512 с.
221. Рунова Р.Ф. Метакаолін в технології сухих будівельних сумішей / Р.Ф. Рунова, В.В. Троян // Сучасні технології, Матеріали і конструкції в будівництві: Зб.наук. праць – Вінниця: УНІВЕРСУМ - Вінниця, 2006 – 331 с.
222. Дворкін Л. Й. Метакаолін в будівельних розчинах і бетонах / Л. Й. Дворкін, Н.В. Лушнікова, Р.Ф. Рунова, В.В. Троян - К.: КНУБіА 2007.- 214 с.
223. Свідерський В.А. Фізико-хімічні властивості поверхні каолінів і каолінітвмісних глин та їх водних дисперсій / В.А. Свідерський, В.Г. Сальник, Л.П. Черняк. - К.: Знання, 2012. – 166 с. – (Сучасна наука).

Додаток А

УКРАЇНСЬКА АСОЦІАЦІЯ
ПІДПРИЄМСТВ І ОРГАНІЗАЦІЙ ЦЕМЕНТНОЇ
ПРОМИСЛОВОСТІ «УКРЦЕМЕНТ»

02002, м. Київ, вул. М.Раскової, 23, офіс 711
Телефон: +38 044 391-47-12, факс: +38 044 391-47-13
E-mail: office@ukrcement.com.ua
http://www.ukrcement.com.ua



THE UKRAINIAN ASSOCIATION
OF THE ENTERPRISES AND THE ORGANIZATIONS
OF CEMENT INDUSTRY «UKRCEMENT»

of. 711, Maryna Raskova str., 23, Kyiv, Ukraine, 02002
Phone: +38 044 391-47-12, Fax: +38 044 391-47-13
E-mail: office@ukrcement.com.ua
http://www.ukrcement.com.ua

Від 19.02.2013 р. №22

Завідувачу кафедри
хімічної технології композиційних
матеріалів НТУ України «КПІ»

д.т.н., професору Свідерському В.А.

В зв'язку з розробкою вашою кафедрою нового програмного комп'ютерного забезпечення для оперативної оптимізації складів сумішей для виготовлення портландцементного клінкеру, в тому числі білого, за умови нелімітованого числа вірогідних компонентів природної та техногенної сировини, підтверджуємо доцільність впровадження розробки на підприємствах цементної галузі.

Виконавчий директор



П.С. Лопатьєв

Додаток Б



Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Спеціальні методи дослідження силікатних систем

Визначення складу сировинної суміші
для виготовлення портландцементу
із використанням комп'ютерної програми «Клінкер»

**Методичні вказівки
до вивчення дисципліни**



Київ-2015

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
„Київський політехнічний інститут”

**ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ СИРОВИННОЇ СУМІШІ ДЛЯ
ВИГОТОВЛЕННЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ
КОМП'ЮТЕРНОЇ ПРОГРАМИ «КЛІНКЕР»**

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до вивчення навчальної дисципліни
«Спеціальні методи дослідження силікатних систем»
підготовки бакалаврів
напряму 6.051301 Хімічна технологія

*Затверджено Вченою радою
хіміко-технологічного факультету НТУУ „КПІ”
(Протокол № 10 від 24.11.2014 р.)*

Київ
„Політехніка”

2015

Визначення складу сировинної суміші для виготовлення портландцементу із використанням комп'ютерної програми «КЛІНКЕР»: Метод. вказівки до вивчення навчальної дисциплін підготовки бакалаврів напрямку 6.051301 Хімічна технологія / Уклад.: Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О. - К.: ВПІ ВПК „Політехніка”, 2015. – 24 с.
Л О

На в ч а л ь н е в и д а н н я

ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ СИРОВИННОЇ СУМІШІ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ КОМП'ЮТЕРНОЇ ПРОГРАМИ «КЛІНКЕР»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до вивчення навчальної дисциплін «Спеціальні методи дослідження силікатних систем» підготовки бакалаврів
напрямку 6.051301 Хімічна технологія

Укладачі: Свідерський Валентин Анатолійович
Черняк Лев Павлович
Дорогань Наталія Олександрівна

Відповідальний
редактор В.Я. Круглицька, канд. техн. наук, професор

Рецензент Ю.М. Величко, канд. техн. наук, доцент

© В.А. Свідерський, Л.П. Черняк,
Н.О. Дорогань. 2014

У Методичних вказівках наведені основні дані по визначенню кількісного складу сировинної суміші цементного клінкеру з застосуванням спеціального програмного забезпечення (розробники: Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О.). Викладено програму вирішення даної задачі на мові С # (C Sharp) для виконання на ПК під управлінням операційної системи Windows, версії NT та іншими. Наведено приклади використання методики.

Методичні вказівки розроблені на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів НТУУ «КПІ» на основі досліджень складу та властивостей природної і техногенної сировини для цементної промисловості. Призначені для фахівців цементної промисловості, виробничих, науково - дослідних і проектних організацій, що працюють в галузі хімічної технології силікатів, викладачів і студентів вищих навчальних закладів за спеціальністю "Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів".

ЗМІСТ

Вступ	5
1. Загальні положення і напрямки застосування	7
2. Принципи вирішення завдання	8
3. Математична постановка і алгоритм вирішення завдання	11
4. Опис програми	16
5. Практичне використання методики	20
Бібліографічний список	23

ВСТУП

Технологія виробництва портландцементу пов'язана з використанням значних обсягів карбонатної та глинистої сировини природного і техногенного походження.

Склад сировинної суміші для отримання клінкеру є одним з головних факторів, що визначають особливості його структуроутворення і властивості цементу. У хімічній технології цементу як основний компонент використовують сировину з високим вмістом CaO (вапняк, крейда, мергель), до якої додають другий компонент з підвищеним вмістом SiO_2 і Al_2O_3 (глину, каолін), а потім при необхідності коригування вводять третій і четвертий компоненти. Вихідні матеріали подрібнюють, змішують і випалюють при максимальній температурі $\geq 1450^\circ\text{C}$, внаслідок чого отримують портландцементний клінкер із заданими характеристиками.

Якість цементного клінкеру може бути охарактеризована: хімічним складом, значеннями коефіцієнту насичення і модулів, що відображають кількісне співвідношення основних оксидів; структурою, вмістом і морфологією основних клінкерних мінералів.

Склад портландцементного клінкеру характеризується: вмістом оксидів, значеннями коефіцієнту насичення **КН**, кремнеземного (силікатного) **n** та глиноземного **p** модулів, вмістом кристалічних утворень і склофази. Найбільш розповсюдженим є спосіб розрахунку сировинної суміші за заданими значеннями $\text{КН} = 0,88 \div 0,95$, $\text{n} = 1,90 \div 3,0$, $\text{p} = 0,90 \div 2,0$. При цьому кількість сировинних компонентів суміші повинна бути на одиницю більшою, ніж кількість заданих характеристик.

Методика визначення складу сировинної суміші тривалий час базується на розрахунках за хімічним складом обмеженого числа ($2 \div 4$) обраних компонентів. Значне розширення різновидів потенційної природної та техногенної сировини для отримання клінкеру з заданими характеристиками

визначає актуальність вдосконалення методики визначення та оптимізації складу сировинних сумішей.

1 . ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ І НАТРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ

1.1. Склад сировинної суміші клінкеру є однією з основних характеристик, що визначають особливості його структуроутворення і властивості цементу.

1.2. Методика визначення складу сировинної суміші для виготовлення цементного клінкеру базується на розрахунках за хімічним складом обмеженого числа (2 ÷ 4) обраних компонентів.

1.3. Ці методичні вказівки призначені для визначення складу сумішей цементного клінкеру з заданими характеристиками з безлімітного числа можливих сировинних матеріалів.

1.4. Кількісне визначення складу сировинної суміші на основі даних методичних вказівок необхідне для оптимізації технологічних параметрів і підвищеної техніко-економічної ефективності виробництва цементу з комплексним використанням природних і техногенних ресурсів.

1.5. Методичні вказівки можуть бути використані фахівцями цементної промисловості, виробничих, науково - дослідних і проектних організацій, що працюють в галузі хімічної технології силікатів, викладачами та студентами вищих навчальних закладів за спеціальністю "Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів".

2. ПРИНЦИП ВИРІШЕННЯ ЗАВДАННЯ

У хімічній технології цементу як основний компонент використовують сировину з високим вмістом CaO (вапняк, крейда, мергель) додають другий компонент з підвищеним вмістом SiO_2 і Al_2O_3 (глину, каолін), а потім при необхідності коригування вводять третій і четвертий компоненти.

Склад портландцементного клінкеру характеризується: вмістом оксидів, що складають клінкер; значеннями коефіцієнту насичення та модулів; вмістом головних складових клінкерних мінералів.

Для характеристики реального клінкеру або сировинної суміші цементу достатньо знати значення коефіцієнту насичення, силікатного та глиноземного модулів.

Найбільш розповсюдженим є спосіб розрахунку сировинної суміші за значенням коефіцієнту насичення та модулів.

Формула коефіцієнту насичення має вигляд:

$$KH = \frac{\text{CaO} - 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,7\text{SO}_3}{2,8\text{SiO}_2}$$

Коефіцієнт насичення сировинної суміші портландцементу може коливатись у межах: **КН – 0,80-0,95**.

Модульні характеристики клінкеру базуються на визначені співвідношення між найважливішими оксидами.

Силікатний модуль (n) визначається відношенням вмісту кремнезему до сумарного вмісту оксидів алюмінію та заліза, мас. %:

$$n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3};$$

Силікатний модуль сировинної суміші портландцементу може коливатися у межах: **n – 1,7-3,5**.

Глиноземний модуль (p) являє собою відношення вмісту оксиду алюмінію до вмісту оксиду заліза (III), мас. %:

$$p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3};$$

Глиноземний модуль сировинної суміші портландцементу може коливатися у межах: $p - 1,0-3,0$.

Кількість сировинних компонентів повинна бути на одиницю більшою, ніж кількість заданих характеристик.

Для розрахунків та контролю вірності обчислень хімічний склад сировинних матеріалів зводять до суми, яка дорівнює 100 %. Для цього потрібно помножити вміст кожного оксиду на коефіцієнт k , який визначається шляхом ділення 100 на суму всіх оксидів. Якщо сума всіх оксидів відрізняється від 100 % більш ніж на 1 %, то необхідно провести контрольний аналіз.

Для спрощення розрахунків вміст одного з компонентів (того, що міститься у найменшій кількості) прийнято за одиницю. Всі обчислення ведуть з точністю до 0,01 %.

В розрахункових формулах прийняті такі скорочені позначення: $CaO - C$; $SiO_2 - S$; $Al_2O_3 - A$; $Fe_2O_3 - F$. Дані хімічного складу можливої сировини, перераховуються на 100%, задають значення КН у разі двухкомпонентної суміші, КН і n у разі трикомпонентної суміші, КН, n і p в разі чотирьохкомпонентної суміші, потім розраховують варіанти співвідношень компонентів, що забезпечують необхідні значення КН, n і p .

При цьому треба мати на увазі, що число можливих сировинних компонентів за останні десятиліття істотно зросла, тому що поряд з традиційною природною сировиною почали використовувати різні відходи промисловості.

Тому принцип оперативної оптимізації рішення задачі на основі спеціального забезпечення зводиться до наступного:

1. Вводиться таблиця з низкою (більше 4-х) хімічних складів ймовірних сировинних компонентів.

2. Задаються значення KH і модулів n , p .

3. За прийнятими формулами розрахунку визначаються всі поєднання по два, три або чотири компоненти, які забезпечують необхідні характеристики клінкеру. Таким чином при будь-якій достатньо великій сировинній базі можна оперативно визначити раціональні співвідношення компонентів у вихідній сировинній суміші.

3. МАТЕМАТИЧНА ПОСТАНОВКА І АЛГОРИТМ ВИРІШЕННЯ ЗАВДАННЯ

3.1. Основа задачі, що вирішується, зводиться до наступного.

3.1.1. Визначено хімічний склад (кількісний склад оксидів).

3.1.2. Ці дані (зведені до 100%) заносять до таблиці, в колонках яких перераховані оксиди, а в рядках - компоненти.

3.1.3. Задані вихідні параметри: для 2 -х компонентної суміші - КН; для 3 -х компонентної - КН і n; для 4-х компонентної суміші - КН, n і р.

3.1.4. Потрібно визначити можливі склади сумішей, застосування яких забезпечить задані параметри.

3.2. Вихідні дані для вирішення завдання представляються у вигляді матриці. Кількість стовпців в матриці - фіксований, порядок руху:

1 - SiO_2

2 - Al_2O_3

3 - Fe_2O_3

4 - CaO

4 - MgO

6 - SO_3

7 - в.п.п.

Кількість рядків матриці - змінне і визначається характером розв'язування в даному сеансі розрахунку завдання. Позначимо це число як **К**.

Елемент матриці c_{ij} являє, таким чином, відсотковий вміст оксиду **j** в компоненті **i**. У всіх режимах розрахунку (2-х, 3-х або 4-компонентному) здійснюється перебір всіх можливих комбінацій компонентів. Прийняті надалі умовні позначення:

k1 - номер рядка матриці першого обраного компоненту;

k2 - номер рядка матриці другого обраного компоненту;

Там, де це має сенс:

k3 і **k4** - номери рядків матриці третього і четвертого обраних компонентів відповідно.

$$k_1 \in [1, K]$$

$$k_2 \in [1, K], \quad k_2 \neq k_1$$

$$k_3 \in [1, K], \quad k_3 \notin \{k_1, k_2\}$$

$$k_4 \in [1, K], \quad k_4 \notin \{k_1, k_2, k_3\}$$

Далі:

$$S_m = c_{k_m 1}$$

$$A_m = c_{k_m 2}$$

$$F_m = c_{k_m 3}$$

$$C_m = c_{k_m 4}$$

3.3. Залежно від кількості компонентів вибирається алгоритм вирішення задачі.

3.3.1. 2-х компонентний режим.

Розрахунок відсоткового вмісту матеріалів 2-х компонентної суміші при заданому коефіцієнті насичення КН

Нехай, x - вагове співвідношення першої вибраної компоненти до іншої.

Тоді,

$$x = \frac{2,8 \cdot S_2 \cdot KH + 1,65 \cdot A_2 + 0,35 \cdot F_2 - C_2}{C_1 - 2,8 \cdot S_1 - KH - 1,65 \cdot A_1 - 0,35 \cdot F_1}$$

(визначення для величин, що входять в це співвідношення, наведені в п. 3.2).

Відсотковий вміст компонент:

$$x_1 = \frac{100 \cdot x}{1 + x};$$

$$x_2 = 100 - x_1.$$

3.3.2. 3-х компонентний режим.

Розрахунок відсоткового вмісту матеріалів 3-х компонентної суміші при заданому коефіцієнті насичення КН і силікатному модулю n

Нехай, x - вагове співвідношення першої компоненти до третьої, y - вагове співвідношення другої компоненти до третьої.

Величини (x і y) визначаються як результат вирішення системи 2-х лінійних рівнянь. Для зручності подання введемо позначення:

$$a_1 = C_1 - 2,8 \cdot S_1 \cdot KH - 1,65 \cdot A_1 - 0,35 \cdot F_1$$

$$b_1 = C_2 - 2,8 \cdot S_2 \cdot KH - 1,65 \cdot A_2 - 0,35 \cdot F_2$$

$$c_1 = 2,8 \cdot S_3 \cdot KH + 1,65 \cdot A_3 + 0,35 \cdot F_3 - C_1$$

$$a_2 = S_1 - n \cdot A_1 - n \cdot F_1$$

$$b_2 = S_2 - n \cdot A_2 - n \cdot F_2$$

$$c_2 = n \cdot A_3 + n \cdot F_3 - S_3$$

Тоді,

$$x = \frac{c_1 \cdot b_2 - c_2 \cdot b_1}{a_1 \cdot b_2 - a_2 \cdot b_1};$$

$$y = \frac{a_2 \cdot c_2 - a_2 \cdot c_1}{a_1 \cdot b_2 - a_2 \cdot b_1}.$$

Відсотковий вміст компонент:

$$x_1 = \frac{100 \cdot x}{1 + x + y}$$

$$x_2 = \frac{100 \cdot y}{1 + x + y}$$

$$x_3 = 100 - x_1 - x_2$$

3.3.3. 4-х компонентний режим.

**Розрахунок відсоткового вмісту матеріалів 4-х компонентної суміші
при заданому коефіцієнті насичення KH , силікатного модуля n і
глиноземного модуля p**

Нехай,

x - вагове співвідношення першої компоненти до четвертої,

y - вагове співвідношення другої компоненти до четвертої,

z - вагове співвідношення третьої компоненти до четвертої.

Величини (x , y , z) визначаються як результат рішення системи 3-х лінійних рівнянь. Для зручності подання введемо позначення:

$$a_1 = 2,8 \cdot S_1 \cdot KH + 1,65 \cdot A_1 + 0,35 \cdot F_1 - C_1;$$

$$b_1 = 2,8 \cdot S_2 \cdot KH + 1,65 \cdot A_2 + 0,35 \cdot F_2 - C_2;$$

$$c_1 = 2,8 \cdot S_3 \cdot KH + 1,65 \cdot A_3 + 0,35 \cdot F_3 - C_3;$$

$$d_1 = C_4 - 2,8 \cdot S_4 \cdot KH - 1,65 \cdot A_4 - 0,35 \cdot F_4;$$

$$a_2 = n \cdot A_1 + n \cdot F_1 - S_1;$$

$$b_2 = n \cdot A_2 + n \cdot F_2 - S_2;$$

$$c_2 = n \cdot A_3 + n \cdot F_3 - S_3;$$

$$d_2 = S_4 - n \cdot A_4 - n \cdot F_4;$$

$$a_3 = p \cdot F_1 - p \cdot A_1;$$

$$b_3 = p \cdot F_2 - p \cdot A_2;$$

$$c_3 = p \cdot F_3 - p \cdot A_3;$$

$$d_3 = A_4 - p \cdot A_4;$$

Тоді,

$$x = \frac{d_1 \cdot (b_2 \cdot c_3 - b_3 \cdot c_2) + d_2 \cdot (b_3 \cdot c_1 - b_1 \cdot c_3) + d_3 \cdot (b_1 \cdot c_2 - b_2 \cdot c_1)}{a_1 \cdot (b_2 \cdot c_3 - b_3 \cdot c_2) + a_2 \cdot (b_3 \cdot c_1 - b_1 \cdot c_3) + a_3 \cdot (b_1 \cdot c_2 - b_2 \cdot c_1)};$$

$$y = \frac{a_1 \cdot (d_2 \cdot c_3 - d_3 \cdot c_2) + a_2 \cdot (d_3 \cdot c_1 - d_1 \cdot c_3) + a_3 \cdot (d_1 \cdot c_2 - d_2 \cdot c_1)}{a_1 \cdot (b_2 \cdot c_3 - b_3 \cdot c_2) + a_2 \cdot (b_3 \cdot c_1 - b_1 \cdot c_3) + a_3 \cdot (b_1 \cdot c_2 - b_2 \cdot c_1)};$$

$$z = \frac{a_1 \cdot (b_2 \cdot d_3 - b_3 \cdot d_2) + a_2 \cdot (b_3 \cdot d_1 - b_1 \cdot d_3) + a_3 \cdot (b_1 \cdot d_2 - b_2 \cdot d_1)}{a_1 \cdot (b_2 \cdot c_3 - b_3 \cdot c_2) + a_2 \cdot (b_3 \cdot c_1 - b_1 \cdot c_3) + a_3 \cdot (b_1 \cdot c_2 - b_2 \cdot c_1)}.$$

Відсотковий вміст компонент:

$$x_1 = \frac{100 \cdot x}{1 + x + y + z};$$

$$x_2 = \frac{100 \cdot y}{1 + x + y + z};$$

$$x_3 = \frac{100 \cdot z}{1 + x + y + z};$$

$$x_4 = 100 - x_1 - x_2 - x_3.$$

4. ОПИС ПРОГРАМИ

4.1. Вирішення задачі, викладеної в розділі 1, здійснюється програмою Klinker. Програма написана на мові програмування C #. Вона може виконуватися на будь-якому ПК під управлінням операційної системи Windows, версії NT і пізніших.

4.2. Програма та вихідні дані для розрахунків знаходяться в директорії C:\Blend. Ім'я програми - Klinker_C.exe. Вихідні дані розміщуються у файлі Components.txt (рис. 1,2). Формат файлу - CSV (кома як роздільник полів). Він може бути сформований і відкорегований будь-яким текстовим редактором або із застосуванням Excel.

A1		Крейда							
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Крейда	0,01	1,3	0,15	55,0	0,34	0	43,20	
2	ММС-1								
3	Каолін КС-1	48,41	37,14	0,33	0,32	0,22	0,25	13,33	
4	Каолін КССК	72,79	20,19	0,34	0,33	0,68	0,17	5,50	
5	гидроксид	0	65,0	0	0	0	0	35,0	
6	алюмінію ГД-00								
7	Пісок кварцовий	97,93	1,56	0,45	0,04	0	0	0,02	
8	Кремнегель Ам	91,80	0,13	0,20	0	0	0	7,87	
9	Микроволастонит	50,50	0,90	0,15	45,94	0,80	0	1,71	
10									
11									

Рис. 1. Застосування Excel для підтримки файлу Components

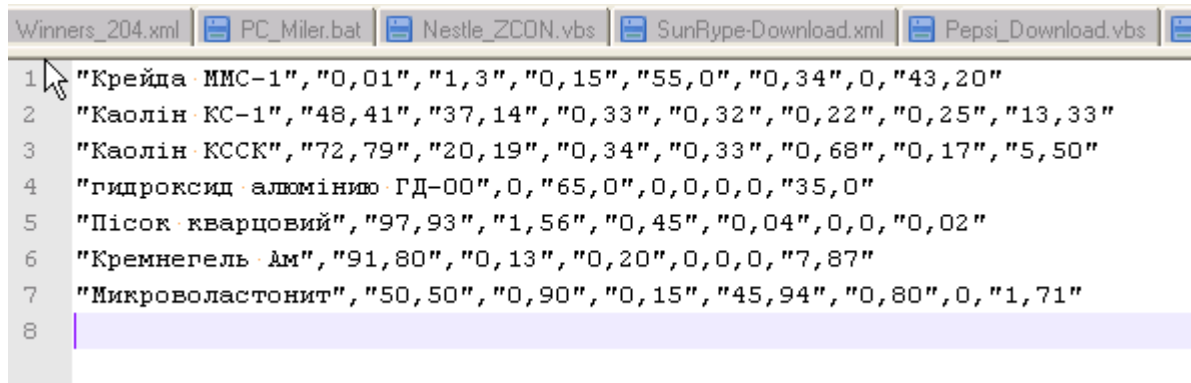


Рис. 2. Файл Components в Notepad

Застосування подвійних лапок в числових колонках обов'язково для правильного перекладу європейського формату (кома як роздільник між цілою і дробовою частиною).

Порядок проходження полів у рядку файлу:

- назва вихідного компонента (буде присутній у вихідному файлі);
- відсотковий вміст SiO_2 в компоненті;
- відсотковий вміст Al_2O_3 в компоненті;
- відсотковий вміст Fe_2O_3 в компоненті;
- відсотковий вміст CaO в компоненті;
- відсотковий вміст MgO в компоненті;
- відсотковий вміст SO_3 в компоненті;
- відсотковий вміст в.п.п. в компоненті.

Програма виконує розрахунок в одному з варіантів: 2-х, 3-х або 4-х компонентної суміші. Вибір варіанту здійснюється користувачем після виклику програми в інтерактивному режимі.

4.3. Виклик програми для виконання може бути проведений будь-яким прийнятним для користувача способом: з використанням Windows Explorer, через віконце на десктопі, набором відповідної директиви у вікні Start-Run. У будь-якому випадку в результаті на моніторі висвітиться вікно, копія якого представлена на рисунку 3.

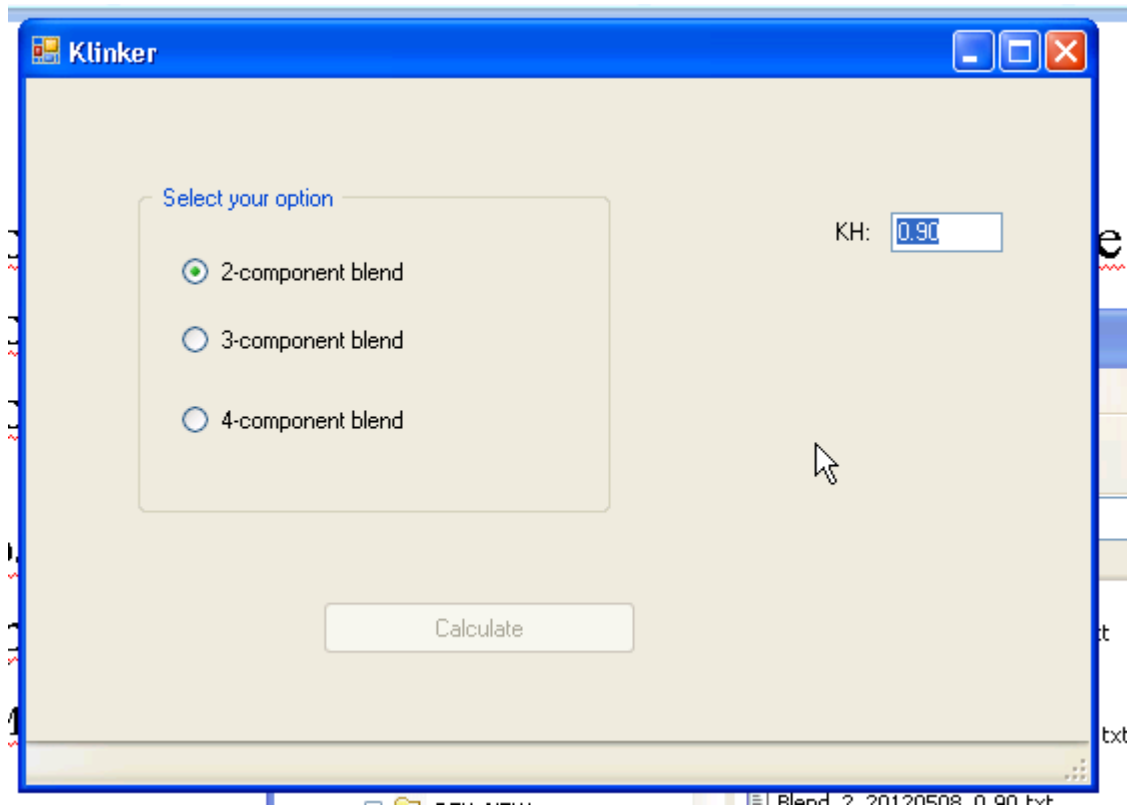


Рис. 3. Інтерактивне вікно на моніторі ПК

Після вибору варіанта розрахунку користувачеві надається можливість ввести параметри розрахунку в числові вікна:

- при розрахунку 2-х компонентної суміші - число КН;
- при розрахунку 3-х компонентної суміші - числа КН і n;
- при розрахунку 4-х компонентної суміші - числа КН, n і p.

Після введення чергового числа потрібно натиснути клавішу **<Enter>**.

Якщо всі числа введені правильно, то після введення останнього з них (залежить від варіанту розрахунку) кнопка **Calculate** стає доступною. Натискання кнопки **Calculate** ініціює розрахунок варіанту. Програма інформує користувача про завершення розрахунку, висвічуючи вікно з повідомленням **Done**.

4.4. У результаті розрахунку програма формує вихідний текстовий файл в тому ж директорії. Назва файлу сама по собі інформує про результати розрахунку який він містить. Назва складається з декількох полів.

Перша частина не залежить від параметрів розрахунку. Вона містить інформацію про дату розрахунку і представлена у вигляді: Blend_N_YYYYMMDD_.

Тут,

- N - варіант розрахунку (2, 3 або 4);
- YYYYMMDD - дата в форматі 4 цифри - рік, 2 цифри - номер місяця, 2 цифри - день місяця.

Друга частина імені має змінний формат і залежить від варіанту розрахунку:

- 2-х компонентна суміш - КН;
- 3-х компонентна суміш - КН_n;
- 4-х компонентна суміш - КН_n_p;

Розширення імені - завжди txt.

Таким чином, в результаті розрахунку 2-х компонентної суміші з КН=0.90, проведеного 20-го серпня 2012 року, буде сформований файл під ім'ям Blend_2_20120820_0.90.txt. А розрахунок 3-компонентної суміші з КН = 0.88 і n = 2.00, проведеного 1-го листопада 2012 року, завершиться створенням файлу Blend_3_20121101_0.88_2.00.txt.

5. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДИКИ

Розроблена програма «КЛІНКЕР» пройшла налагодження і використовується для кількісного визначення складу сировинних сумішей цементного клінкеру з заданими характеристиками з безлімітного числа можливих сировинних матеріалів. При цьому операційна швидкість розрахунків дозволяє отримати значний обсяг аналітичної інформації.

Приклад. На основі результатів розрахунків трикомпонентних сумішей для отримання білого портландцементного клінкеру з волчярівської крейди, володимирського каоліну та авдіївського кварцового піску встановлено ряд залежностей. Із зміною співвідношення вказаних компонентів вихідної суміші при варіюванні числа коефіцієнту насичення та кремнеземного модулю суттєво змінюється концентрація барвних оксидів у клінкері та відповідно його білизна (рис. 4). Найменша концентрації барвних оксидів на рівні 0,46-0,51 мас. % досягається при значеннях $KH=0,90-0,95$ і $n=3,0-3,5$.

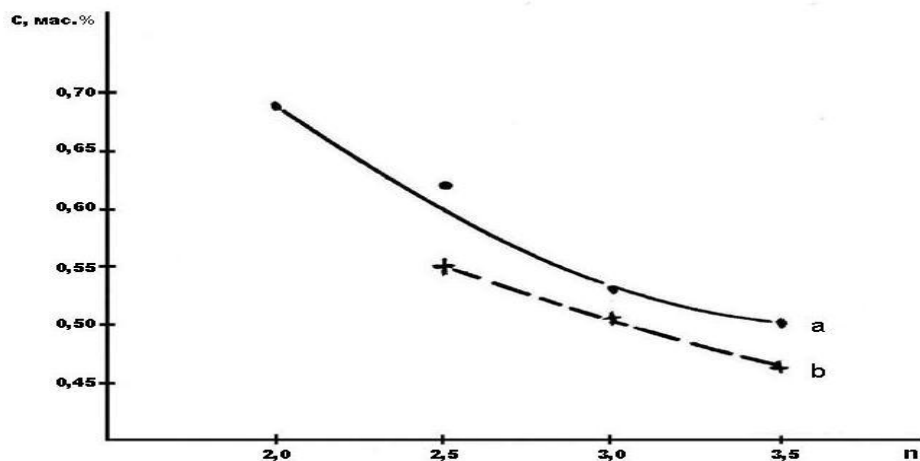


Рис. 4. Залежність вмісту барвних оксидів (C) від кремнеземного модулю (n) клінкеру ЄЦЗ при коефіцієнті насичення $KH=0,80$ (a) і $KH=0,95$ (b)

Відзначається, що із збільшенням кремнеземного модуля зменшується глиноземний модуль p (рис.5). Для $KH = 0,80$ при збільшенні n від 2,0 до 3,5

числа глиноземного модуля зменшується з 19,70 до 17,36 або на 11,9 %, для $KH = 0,95$ при збільшенні n від 2,5 до 3,5 - з 18,70 до 16,54 або на 11,6 %.

За прогнозними розрахунками вмісту кристалічних фаз (згідно ДСТУ Б В.2.7 -46:2010) клінкер з мінімальною кількістю барвних оксидів $Fe_2O_3 + TiO_2 = 0,46-0,50$ мас. % характеризується утворенням 1,12-1,19 мас. % C_4AF , при цьому із збільшенням числа коефіцієнту насичення вірогідна кількість C_3S зростає, а C_2S – зменшується.

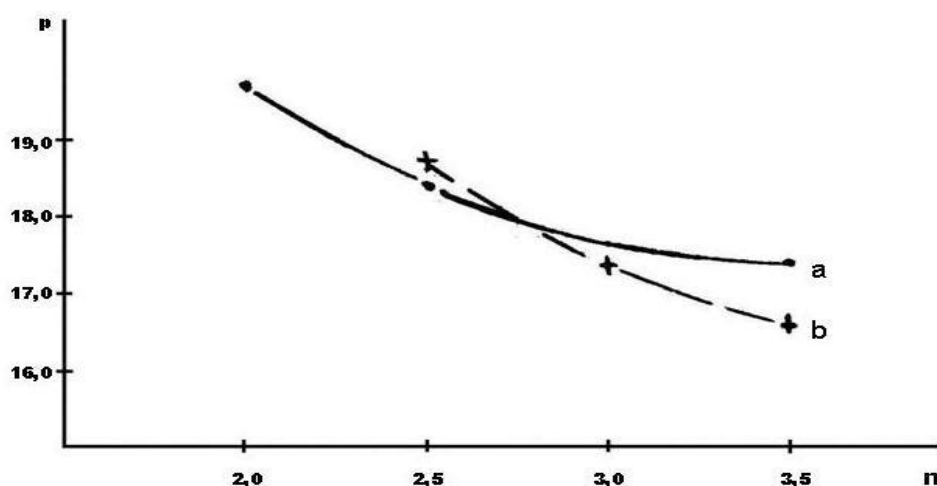


Рис. 5. Залежність глиноземного модуля (p) від коефіцієнту насичення (KH) клінкеру ЄЦЗ при коефіцієнті насичення $KH=0,80$ (a) і $KH=0,95$ (b)

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Цементи загально будівельного призначення. Технічні умови – Введ. 01.09.2011. – К.: Мінрегіонбуд України, 2011. – 14 с.
2. ДСТУ Б В.2.7-112-2002. Цементи. Загальні технічні умови. – Введ. 31.01.2002. – К.: Держбуд України, 2002. – 39 с.
3. ДСТУ Б EN 197-1:2008. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів. – Введ. 01.07.2009. – К.: Мінрегіонбуд України, 2009. – 24 с.
4. Зозуля П.В. Проектирование цементных заводов / П.В. Зозуля, Ю.А. Никифоров - С.-Петербург: Синтез. 1994.- 444 с.
5. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев – М.: Высш. шк., 1981. – 334 с.
6. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посіб.: у 2 ч.- Ч.І : Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів / Л.Л. Брагіна, А.М. Корогодська, Я.М. Пітак [та ін.] ; за ред.. М.І. Рищенко. – Харків: Підручник НТУ «ХПІ», 2012. – 332 с.
7. Роберт У. Себеста. Основные концепции языков программирования = Concepts of Programming Languages / Пер. с англ. — 5-е изд. — М.: Вильямс, 2001. — 672 с.
8. Методические рекомендации по применению ЭВМ для расчета минералогического состава глинистого сырья / Черняк Л.П., Сорока А.С. – К.: Изд. НИИСМИ, 1980. – 11 с.
9. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / Удачкин И.Б., Пащенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А. – К.: Будівельник, 1988. – 104 с.

10. Техногенные материалы в производстве цемента: монография / В.К. Классен, И.Н. Борисов, В.Е. Мануйлов; под общ. ред. В.К. Классена. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. –126 с.
11. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 49371 Україна. Комп'ютерна програма «КЛІНКЕР» /Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О.; заявник НТУ України «КПІ». - дата реєстрації 30.05.2013.
12. Свідерський В.А. Програмне забезпечення технології портланд-цементу / В.А. Свідерський, Л.П. Черняк, Н.О. Дорогань, А.С. Сорока // Строительные материалы и изделия. – 2014. - № 1 (84). – С. 16-17.

За редакцією укладачів
Надруковано з оригінал-макета замовника

Темплан 2015 р., поз.

Підп. до друку 2015. Формат: 60х84 $\frac{1}{16}$. Папір офс. Гарнітура – Nimes
Спосіб друку – ризографія, Ум. друк. арк. Обл.-вид. арк.. Зам. № . Наклад пр.
НТУУ „КПІ” ВПІ ВПК „Політехніка”
Свідоцтво ДК № от 20 г.
03056, Київ, вул. Політехнічна, 14, корп. 15
тел./факс (044) 241-68-78

Додаток В

м. Київ

20 січня 2015 р.

АКТ
дослідної перевірки
технології виробництва білого
портландцементу на основі сировини
України

Цим актом підтверджується, що в умовах НТУУ «КПІ» та Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАНУ (м. Київ) було проведено перевірку технології виробництва білого цементу на основі сировини України з випуском дослідних партій, розробленої на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів НТУУ «КПІ» в рамках виконання Дорогань Н.О. дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук.

Перевірку технологічних параметрів з виготовленням дослідних зразків і партій білого цементу проводили в 3 етапи:

на першому – у лабораторії кафедри хімічної технології композиційних матеріалів ХТФ НТУУ «КПІ» готували вихідні сировинні суміші створених складів;

на другому – у високотемпературних печах ППМ ім. І.М.Францевича проводили випал клінкеру;

на третьому - у лабораторії кафедри ХТКМ проводили тонкий помел клінкеру з добавками.

Для випробувань використовували розроблені склади сумішей із сировини України на основі бінарних і трикомпонентних систем крейда – каолін, крейда – каолін – кварцовий пісок, крейда – каолін – гідроксид алюмінію, крейда – гідроксид алюмінію – кварцовий пісок з добавкою мінералізаторів (табл. 1).

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

Виготовлення шламу сировинних сумішей включало дозування компонентів, їх одно- або двостадійний помел в кульовому млині до тонини, що відповідає залишку 2 мас. % на ситі 10000 отв/см².

Виготовлення клінкеру включало сушку шламу до залишкової вологості 10-12 мас. %, випалювання в печі в інтервалі максимальних температур 1400-1410⁰С з витримкою при максимумі 1 год. Всі зразки дослідних сумішей, показники яких порівнювали, випалювали разом, аби виключити можливість різниці в ступені термічної обробки.

Виготовлення цементу включало дозування клінкеру з добавками, тонкий помел компонентів в кульовому млині до тонини, що відповідає залишку 8 мас. % на ситі 008.

Таблиця 1.

Компоненти	Масовий вміст компонентів, мас. %										
	Є1	Н35	Н36	Н30	М3	АМ1с	Н22	Н21	Н24		
Крейда волчярівська	80.5	-	-	80.5	-	-	-	-	82,0		
новгород-сіверська	-	-	-	-	81.0	79,9	79,9	80,1	-		
здолбунівська	-	81,0	80.0	-	-	-	-	-	-		
Каолін	13.5	-	-	-	-	-	-	-	-		
володимирський	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
глуховецький КС-1	-	19,0	17.0	15.0	19.0	-	-	8,5	-		
глуховецький КССК	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
просянський КВФ-90	-	-	-	-	-	-	-	-	10,5		
Пісок кварцовий	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-		
авдійовський	-	-	-	-	-	15,5	-	-	-		
Старко	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
пилокварц	-	-	-	-	-	-	15,5	11,4	-		
Гідроксид алюмінію	-	-	3.0	4.5	-	4,6	4,6	-	-		
ГД-00	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Мінералізатор	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0,5	0,5	0,5	0,5		
Na ₂ SiF ₆	-	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	1.0	1.0		
CaCl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Характеристики											
Коефіцієнт насичення	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.85	0.87	0.87	0.95		
Кремнеземний модуль	1.87	3.43	2.50	2.00	2.73	3.5	3.51	3.49	3.50		
Глиноземний модуль	20.10	24.19	32.76	54.56	27.18	33.45	32.95	26.24	39.37		
Білизна, %	73	80	80	80	82	83	83	81	80		

Таблиця 2.

Склад та властивості білого цементу

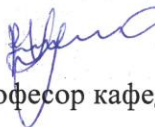
Компоненти	Вміст компонентів, мас. %								
	ПЦБ І-Є	ПЦБ ІІ-РЗ	ПЦБ ІІ-Р1с	ПЦБ ІІ-Р22	ПЦБ ІІ-Р21	ПЦБ ІІ-Р24	ПЦБ ІІ-Р30	ПЦБ ІІ-Р36	ПЦБ ІІ-Р35
Клінкер Є1	95	-	-	-	-	-	-	-	-
МЗ	-	90	-	-	-	-	-	-	-
АМ1с	-	-	90	-	-	-	-	-	-
Н22	-	-	-	90	-	-	-	-	-
Н21	-	-	-	-	85	-	-	-	-
Н24	-	-	-	-	-	80	-	-	-
Н30	-	-	-	-	-	-	80	-	-
Н36	-	-	-	-	-	-	-	80	-
Н35	-	-	-	-	-	-	-	-	80
Каолін термічно-активованій	-	5	5	5	10	15	15.0	15	15
Гіпсовий камінь	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Властивості									
Залишок на ситі 008	10	10.5	11	10.5	10.5	11	10	10	10
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	87	85	85	83	82	82	82	82

Визначено (табл. 2), що застосування розроблених НТУУ «КПІ» нових складів сировинної суміші і основних технологічних параметрів забезпечує отримання білого цементу з білизною ≥ 82 % відповідно вимог ДСТУ і EN по показникам якості.

Від НТУУ «КПІ»

Завідувач кафедри ХТКМ

д.т.н., професор



В.А. Свідерський

Професор кафедри ХТКМ

д.т.н., с.н.с.  Л.П. Черняк

Асистент  Н.О. Дорогань

Від ІПМ ім. І.М.Францевича НАНУ

Заступник директора

член-кор. НАН України



А.В. Рагуля

Зав. відділом

д.х.н., с.н.с.  О.Р. Андрієвська

к.т.н., с.н.с.  Є.П. Гармаш

Додаток Д

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ
виробництва білого портландцементу на основі сировини України

ПОГОДЖЕНО

ДП «Український науково – довідний і
 проектно - конструкторський інститут
 будівельних матеріалів і виробів
 «НДІБМВ»

Заст. директора з наукової роботи
 д.т.н.

С.Д. Лаповська



ПОГОДЖЕНО

Декан хіміко-технологічного
 факультету НТУУ «КПІ»
 д.т.н., професор

І.М. Астрелін



РОЗРОБНИК

Зав. кафедри хімічної технології
 композиційних матеріалів НТУУ «КПІ»
 д.т.н., професор

В.А. Свідерський

Професор кафедри хімічної технології
 композиційних матеріалів НТУУ «КПІ»
 д.т.н., с.н.с.

Л.П. Черняк

Асистент кафедри хімічної технології
 композиційних матеріалів НТУУ «КПІ»

Н.О. Дорогань

Київ – 2015

Технологічний регламент призначений для виконання та реалізації інвестиційних проектів виробництва білого портландцементу на основі сировини України.

Номенклатура продукції: Білий портландцемент.

Сировинні матеріали: крейда волчярівська, новгород-сіверська, здолбунівська, каолін володимирський, глуховецький КС-1, КССК, просянський КВФ-90, пісок кварцовий авдійовський, Старко, пиллокарц, гідроксид алюмінію ГД-00, мінералізатор Na_2SiF_6 , CaCl_2 , гіпсовий камінь, каолін термічноактивований.

Сировинні суміші для регіонального виробництва:

Таблиця 1.

Склад сумішей для виробництва у східному регіоні

Сировинні компоненти	Вміст компонентів, мас. %	
	H24	H30
Крейда волчярівська	82.0	80.5
Каолін КССК	-	15.0
КВФ-90	10.5	-
Пилокарц	7.5	-
Гідроксид алюмінію ГД-00	-	4.5
Мінералізатор Na_2SiF_6	0.5	0.5
CaCl_2	1.0	1.0

Таблиця 2.

Склад сумішей для виробництва у центральному регіоні

Сировинні компоненти	Вміст компонентів, мас. %			
	M3	AM1c	H22	H21
Крейда новгород-сіверська	81.0	79.9	79.9	80.1
Каолін КС-1	-	-	-	8.5
КССК	19.0	-	-	-
Пісок кварцовий Старко	-	15.5	-	-
Пилокарц	-	-	15.5	11.4
Гідроксид алюмінію ГД-00	-	4.6	4.6	-
Мінералізатор Na_2SiF_6	0.5	0.5	0.5	0.5
CaCl_2	-	1.0	1.0	1.0

Таблиця 3.

Склад сумішей для виробництва у західному регіоні

Сировинні компоненти	Вміст компонентів, мас. %	
	НЗ6	НЗ5
Крейда здолбунівська	80,0	81,0
Каолін КССК	17,0	19,0
КС-1	-	-
КВФ-90	-	-
Пилокварц	-	-
Гідроксид алюмінію ГД – 00	3,0	-
Мінералізатор Na_2SiF_6	0,5	0,5
CaCl_2	1,0	1,0

Спосіб виробництва портландцементу: комбінований.

Виробництво білого портландцементу з дво - і трикомпонентних сировинних сумішей з введенням речовин-мінералізаторів здійснюється комбінованим способом із дотриманням спеціальних умов для захисту від забруднення в технологічному процесі.

1. Приготування сировинної суміші

1.1. Джерела та постачання сировини

Крейда дроблена марки МД постачається безпосередньо з кар'єрів Волчярівського або Здолбунівського родовищ, крейди Новгород – Сіверського родовища марки ММС-1 – після збагачення на спеціалізованій технологічній лінії. Каоліни, гідроксид алюмінію, кварцові піски, гіпс, речовини-мінералізатори постачаються залізничним або автомобільним транспортом.

Норми запасів матеріалів: крейда – на 5 діб; каоліну, гідроксиду алюмінію, кварцового піску – 15 – 20 діб; гіпсового каменю – 30 – 40 діб.

1.2. Приготування цементного шламу

Схеми та обладнання для підготовки сировини і приготування сумішей варіюються в залежності від фізичних властивостей вихідних матеріалів.

При застосуванні двокомпонентної сировинної суміші:

- крейда марки МД і незбагачений каолін подрібнюють у щоківий або молотковий дробарці та подають в проміжні бункери;
- крейду, каолін і добавки речовин – мінералізаторів дозують та транспортером завантажують разом з водою до трубного млина.
- трубний млин футерується з середини зносостійкою резиною. Мелючі тіла - високоглиноземистий фарфор типу альбіт.

Тонина помелу визначається залишком на ситі 10 000 отв/см²
2 – 4 мас. %.

1.3. Гомогенізація та коригування складу сировинної суміші

Сировинний шлам надходить по трубопроводу з млина в вертикальні шламбасейни, де переміщується та гомогенізується.

Коригування складу проводиться по коефіцієнту насичення і одному з модулів (глиноземному чи силікатному): продукт помелу з млина подають насосом в перший вертикальний басейн, готують шлам із підвищеним чи заниженим вмістом CaCO_3 (в залежності від хімічного складу шламу в першому басейні), заповнюють ним другий вертикальний басейн, змішують порції шламу з першого і другого вертикальних басейнів у горизонтальному басейні, у якому вони механічно перемішуються, зберігаються і усереднюються.

1.4. Зневоднення шламу

Вологість шламу - 36 - 38 мас. %.

Шлам частково зневоднюють у автоматичному фільтрпресі баштового типу.

Товщина осаду - 10 – 40 мм.

Вологість осаду (коржів) - 10 – 12 мас. %.

Коржі розрізують і подрібнюють у змішувачі із протиральною головкою.

1.5. Випал клінкеру

Зневоднену сировинну суміш випалюють у пічному агрегаті, призначеному для сухого способу виробництва портландцементу.

Максимальна температура випалу – 1400-1500°C.

Для підвищення ступеня білизни застосовують спосіб газового відбілювання клінкеру шляхом підтримання слабого відновлювального газового середовища наприкінці зони спікання обертової печі та в процесі охолодження.

Газове відбілювання клінкеру в процесі його охолодження забезпечують автоматичним регулюванням процесу випалу та охолодження з застосуванням комп'ютерної техніки.

1.6. Помел клінкеру та виготовлення цементу

Клінкер, гіпс, термічноактивований каолін і інтенсифікатор помелу дозують відповідно до заданих складів (табл. 4-6).

Таблиця 4.

Склад цементу для виробництва у східному регіоні

Компоненти	Вміст компонентів, мас. %	
	ПЦБ II – P24	ПЦБ II – P30
Клінкер	H24	80.0
	H30	-
		80.0
Каолін термічно-активований	15.0	15.0
Гіпсовий камінь	5.0	5.0
Інтенсифікатор помелу (понад 100%)	0.5	0.5

Таблиця 5.

Склад цементу для виробництва у центральному регіоні

Компоненти	Вміст компонентів, мас. %				
	ПЦБ П-Р3	ПЦБ П - Р1с	ПЦБ П – Р22	ПЦБ П – Р21	ПЦБ П – Р24
Клінкер МЗ	90.0	-	-	-	-
АМ1с	-	90.0	-	-	-
Н22	-	-	90.0	-	-
Н21	-	-	-	85.0	-
Каолін термічно-активований	5.0	5.0	5.0	10.0	15.0
Гіпсовий камінь	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Інтенсифікатор помелу (понад 100%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Таблиця 6.

Склад цементу для виробництва у західному регіоні

Компоненти	Вміст компонентів, мас. %	
	ПЦБ П – Р36	ПЦБ П – Р35
Клінкер Н36	80,0	-
Н35	-	80.0
Каолін термічно-активований	15.0	15.0
Гіпсовий камінь	5.0	5.0
Інтенсифікатор помелу (понад 100%)	0.5	0.5

Компоненти завантажують у трубний млин для сумісного помелу. Трубний млин футерують високоглиноземистим фарфором типу альбіт, мелючі тіла - високоглиноземистий фарфор типу альбіт.

Цикл роботи млина – замкнений.

Тонина помелу визначається залишком на ситі № 008 ≤ 8 мас.% або питомою поверхнею 3300-3500 см²/г.

Готовий продукт транспортують до силосів за допомогою аерожолоба.

Білий цемент фасують у багат шарові паперові мішки та відвантажують споживачам.

Додаток Е

National technical
university of Ukraine
"Kyiv Polytechnical Institute"
CHAIR OF CHEMICAL
TECHNOLOGY
OF COMPOSITES



Національний технічний
університет України
"Київський політехнічний інститут"
КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ
ТЕХНОЛОГІЇ
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

37, Peremogy Ave., Kyiv 03056 Ukraine
Phone/Fax 0444068605

Україна 03056 м. Київ, пр. Перемоги, 37
Тел./Факс 0444068605

23. 02.2015 р.

Виконавчому директору
Асоціації «Укрцемент»
П.С. Лопатьєву

Кафедрою хімічної технології композиційних матеріалів НТУУ «КПІ» проведено комплекс досліджень по розробці раціональних складів сировинних сумішей та основних технологічних параметрів, що мають забезпечити виробництво білого портландцементу відповідно стандартам України та ЄС.

Для використання на підприємствах асоціації передаємо «Технологічний регламент виробництва білого портландцементу на основі сировини України».

Завідувач кафедри
хімічної технології композиційних матеріалів
НТУУ «КПІ»,
д.т.н., професор

В.А. Свідерський

Виконавець
асистент Дорогань Н.О.
+380987143039

Додаток Ж

National technical
university of Ukraine
"Kyiv Polytechnical Institute"
TECHNOLOGY
OF COMPOSITES



Національний технічний
університет України
КАФЕДРА ХІМІЧНОЇ
ТЕХНОЛОГІЇ
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

37, Peremogy Ave., Kyiv 03056 Ukraine
Phone/Fax 0444068605

Україна 03056 м. Київ, пр. Перемоги, 37
Тел./Факс 0444068605

10. 09.2015 р.

Голові правління
корпорації «Укрбудматеріали»
В.Г. Сальнику

Кафедрою хімічної технології композиційних матеріалів НТУУ «КПІ» проведено комплекс досліджень по розробці раціональних складів сировинних сумішей та основних технологічних параметрів, що мають забезпечити виробництво білого портландцементу відповідно стандартам України та ЄС.

Для використання в інвестиційних проектах передаємо «Технологічний регламент виробництва білого портландцементу на основі сировини України».

Завідувач кафедри
хімічної технології композиційних матеріалів
НТУУ «КПІ»,
д.т.н., професор

В.А. Свідерський

Виконавець
асистент Дорогань Н.О.
+380987143039

Додаток 3

УКРАЇНСЬКА АСОЦІАЦІЯ
ПІДПРИЄМСТВ І ОРГАНІЗАЦІЙ ЦЕМЕНТНОЇ
ПРОМИСЛОВОСТІ «УКРЦЕМЕНТ»

02660, м. Київ, вул. М.Раскової, 23, офіс 711
Телефон: +38 044 391-47-12, факс: +38 044 391-47-13
E-mail: office@ukrcement.com.ua
http://www.ukrcement.com.ua



THE UKRAINIAN ASSOCIATION
OF THE ENTERPRISES AND THE ORGANIZATIONS
OF CEMENT INDUSTRY «UKRCEMENT»

of. 711, Maryna Raskova str., 23, Kyiv, Ukraine, 02660
Phone: +38 044 391-47-12, Fax: +38 044 391-47-13
E-mail: office@ukrcement.com.ua
http://www.ukrcement.com.ua

**Вих. № 63
від 25.06.2014р.**

**Завідувачу кафедри
хімічної технології композиційних матеріалів
НТУ України «КП»
д.т.н., професору Свідерському В.А.**

Шановний Валентине Анатолійовичу!

Виконані вашою кафедрою розробки нових складів сумішей і технологічних параметрів отримання білого цементу з сировини родовищ України є актуальними та практично важливими для розширення асортименту і підвищення конкурентоспроможності в'язучих матеріалів національного виробництва.

Підтверджуємо доцільність впровадження цих розробок на діючих підприємствах цементної галузі України.

**Виконавчий директор
Асоціації «Укрцемент»**



П.С. Лопатєв

Додаток К

м. Київ

23 жовтня 2014 р.

АКТ

дослідно-промислової перевірки та
впровадження
технології виробництва розчинів
будівельних з використанням нових
складів білого цементу

Цим актом підтверджується, що в ТОВ "Фасад" (м. Київ) проведено дослідно-промислову перевірку технології виробництва розчинів будівельних з використанням нових складів білого цементу, розроблених на кафедрі хімічної тена кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів НТУУ «КШ» в рамках виконання Дорогань Н.О. дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук.

В умовах цеху № 4 ТОВ "Фасад" за авторським надзором Розробника Н.О. Дорогань проведено перевірку технологічних параметрів та налагоджено випуск блоків і панелей, розшивання горизонтальних і вертикальних швів в стінах з панелей і блоків із використанням будівельних розчинів, що містять білий цемент нових складів, розроблених НТУУ «КШ» на основі сировини України – з раціональних сумішей крейди, глинозем-кварцвмісних компонентів і мінералізаторів із заданими характеристиками клінкеру шляхом випалу в печі в інтервалі максимальних температур 1400-1440⁰С, тонкого помелу з добавками гіпсу і термоактивованого каоліну.

В результаті випробувань встановлено ефективність використання у будівельній індустрії розчинів із застосуванням нових складів вітчизняного білого цементу для підвищення естетичних показників блоків і панелей та архітектурної виразності споруд .

Показники якості розчину з білим цементом

Код суміші	Розчинна суміш			Розчин	
	Рухомість, см	Водоутрим. Єдатність, %	Розшаровуваність, %	Міцність на стиск, МПа	Білізна, %
A50	8,0	95	6,0	7,6	87,0
A51	10,0	96	6,0	10,1	85,0

2

Розчин будівельний із застосуванням розроблених НТУУ «КПІ» нових складів білого цементу забезпечує виготовлення цегельних блоків і панелей, розшивання горизонтальних і вертикальних швів в стінах з панелей і блоків, облицювальні роботи відповідно вимог ДСТУ Б В.2.7-23-95 по показникам якості і стандартів EN за білизною.

Від НТУУ «КПІ»

РОЗРОБНИК



Н.О. Дорогань

Генеральний директор

ТОВ "Фасад"



к.т. н. П.Г. Варшавець

Додаток Л

РОЗРАХУНОК

прогнозного економічного ефекту
від скорочення некритичного імпорту та розвитку національного виробництва
білого портландцементу

Основа для розрахунку: Результати наукових досліджень Н.О. Дорогань, представлених в дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11, патенти України на корисні моделі № 88839, 78247, 100296 та статистична звітність.

Суть роботи: розробка технології виробництва білого портландцементу - нових складів сировинних сумішей з сировини України, що забезпечують виготовлення конкурентоспроможної продукції та скорочення обсягів некритичного імпорту.

Техніко-економічні показники для розрахунку представлені у табл.

Показники для розрахунку економічного ефекту

Найменування показника	Позначення	Число
Обсяги імпорту білого цементу на рік, тис.т	A_1	40,0
Обсяги імпортозаміщення продукцією власного виробництва на рік, тис.т	A_2	20,0
Ціна імпортової продукції, грн. за 1 т	C_1	5250,0
Ціна власної продукції, грн. за 1 т	C_2	3900,0
Витрати на організацію виробництва та обладнання, млн. \$	K	15,0

1. Розрахунок економічного ефекту від скорочення некритичного імпорту білого цементу

Оптимізація національного виробництва білого портландцементу з сировини України забезпечує досягнення якісних показників, в першу чергу білизни, на рівні стандартів ЄС (EN 197-1:2011) і США (ASTM C 150) та відповідно можливість заміни не менше 50 % обсягів імпорту конкурентоспроможною продукцією власного виробництва меншої вартості.

Економічний ефект визначається за формулою:

$$E_1 = \Delta I - K \cdot E_n,$$

де ΔI — вартісне зменшення витрат на імпорт за рахунок власного виробництва, K — витрати на організацію виробництва та обладнання, E_n — нормативний коефіцієнт ефективності інвестицій 0,15.

$$\Delta I = A_1 \cdot C_1 \cdot 0,5,$$

де A_1 — обсяг імпорту продукції, A_2 — обсяг власної продукції, C_1 — ціна продукції виробництва, 0,5 — частка скорочення обсягів імпорту.

$$E_1 = [A_1 \cdot C_1 \cdot 0,5] - K \cdot E_n = [40 \cdot 10^3 \cdot 5250 \cdot 0,5] - 15 \cdot 10^6 \cdot 22 \cdot 0,15 = 55,5 \cdot 10^6 \text{ грн.}$$

Термін окупності становить 6 років.

2. Розрахунок економічного ефекту від застосування у будівництві білого цементу власного виробництва

Використання у будівництві білого цементу власного виробництва, що відзначається меншою вартістю, забезпечує відповідне зменшення вартості опоряджувальних робіт.

Економічний ефект визначається за формулою:

$$E_2 = [A_2 \cdot (C_1 - C_2)] - K \cdot E_n,$$

де A_2 — обсяг власної продукції, C_1 — ціна продукції імпортової, C_2 — ціна продукції власного виробництва, K — витрати на організацію виробництва та обладнання, E_n — нормативний коефіцієнт ефективності інвестицій 0,15.

$$E_2 = [20 \cdot 10^3 \cdot (5250 - 3900)] - 66,0 \cdot 10^6 \cdot 0,15 = 17,1 \cdot 10^6 \text{ грн.}$$

Загальний економічний ефект становитиме:

$$E_{\Sigma} = E_1 + E_2 = 55,5 \cdot 10^6 + 17,1 \cdot 10^6 = 72,6 \cdot 10^6 \text{ млн. грн.}$$

При цьому економія на одній тонні білого цементу, що споживається в Україні, складає 1815 грн.

Погоджено

Голова правління
корпорації «Укрбудматеріали»
д.т.н. В.Г. Сальник

Генеральний директор
ТОВ «ФАСАД»
д.т.н. П.Г. Варшавець

Розробник:

Асистент кафедри хімічної технології
композиційних матеріалів НТУУ «КПІ»
Н.О. Дорогань

Професор кафедри ХТКМ
д.т.н. Л.П. Черняк