DOI: https://doi.org/10.33216/2222-3428-2024-27-7
УДК 666.942

Дорогань Н.О., Черняк Л.П.

БІЛИЙ ЦЕМЕНТ З РІЗНОВИДАМИ КРЕМНЕЗЕМВМІСНОЇ СИРОВИНИ

Технології виробництва білого цементу відзначається обмеженістю сировинної бази через особливі вимоги відносно хімічного складу з мінімізацією вмісту барвних оксидів та високою енергоємністю, пов'язаною з використанням мокрого способу та максимальною температурою випалу клінкеру ≥ 1500 °С. Метою роботи стало отримання білого цементу енергоощадним сухим способом при зменшенні максимальної температури випалу клінкеру. Проведено вибір вихідної сировини за критеріями реакційної здатності при випалі та мінімізації вмісту барвних оксидів. Для дослідження обрано тонкодисперсні алюмовмісні та кремнеземвмісні матеріали різного генезису. Для досліджень застосовано поєднання методів фізико-хімічного аналізу силікатних систем із стандартизованими тестуваннями фізико-механічних властивостей цементу. Виконано комп'ютерні розрахунки з застосуванням створеної програми «Клінкер» та аналіз кількісного співвідношення компонентів в інтервалі значень коефіцієнту насичення цементного клінкеру КН=0,80-0,95 та кремнеземного модуля n=2,0-3,5. Визначено склади 3-компонентних сумішей на основі систем крейда-гідроксид алюмінію-пилокварц і крейда-гідроксид алюмінію-аеросил з мінімізацією вмісту оксидів заліза до 0,10-0,11 мас. %. Із розроблених сировинних сумішей енергоощадним сухим способом виготовлено білий портландцемент при максимальній температурі випалу клінкеру 1400 °С, що понад на 100 °С менше прийнятої у відомому виробництві. Визначено особливості фазоутворення при випалі клінкеру із сумішей з кремнеземвмісними компонентами різного генезису та показано зв'язок зменшення розвитку кристалічних фаз алюмінатів кальцію зі збільшенням термінів тужавлення цементу, отриманого при застосуванні аеросилу у порівнянні з пилокварцом. Виконані розробки спряють інноваційному розвитку хімічної технології білого цементу відповідно до вимог ресурсозбереження та підвищенню ефективності виробництва.

Ключові слова: *цемент білий, пилокварц, аеросил, сировинна суміш, склад, випал, фазоутворення, властивості.*

Вступ – стан питання. Виробництво найбільш поширеного мінерального в'яжучого – портландцементу характеризується значними енергетичними витратами при високотемпературному випалі (≥ 1400 °С) клінкеру та його помелі з добавками до високодисперсного стану [1-3].

Значною мірою це стосується технології виробництва білого цементу, де висока енергоємність пов'язана з використанням мокрого способу та максимальною температурою випалу клінкеру ≥ 1500 °С [4-6]. При цьому додаються особливі вимоги відносно хімічного складу сировини з мінімізацією вмісту барвних оксидів.

Згідно діючим стандартам [7,8] 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. При цьому білизна характеризується коефіцієнтом відбиття світла поверхнею зразка.

Відзначається, що технологія білого цементу суттєво відрізняється від технології звичайних цементів: крім обмежень по хімічному складу сировини необхідні облаштування млинів задля мінімізації забруднення (намелу заліза) в процесі подрібнення та особливий режим випалу та охолодження, спеціальні заходи по відбілюванню клінкеру.

Інноваційний розвиток технології білого цементу має бути пов'язаний з характерним для сучасної цементної промисловості переходом від енерговитратного мокрого на енергоощадний сухий спосіб виробництва [9-11].

Виготовлення білого цементу сухим способом за умови мінімізації максимальної температури випалу потребує розробки нових складів вихідних сировинних сумішей, хімічний склад яких відповідає системі оксидів $CaO – SiO_2 – AL_2O_3$ [12-14]. При цьому висока ступінь дисперсності та відповідно вільної енергії частинок обраних компонентів може стати фактором підвищення реакційної здатності при випалі вихідних сумішей [15, 16].

Вирішення такого завдання пов'язано з пошуком відповідних різновидів алюмо- та кремнеземвмісної сировини, визначенням раціонального співвідношення компонентів суміші, аналізом особливостей фазоутворення та властивостей матеріалу, що стало метою даної роботи.

Експериментальна частина. Відповідно до основної мети даної роботи – отримання білого цементу сухим способом при максимальній температурі випалу ≤ 1400 °С об'єктами дослідження стали силікатні системи на основі карбонатної сировини з добавками різновидів алюмовмісного та кремнеземвмісного матеріалів. Згідно з цим вихідні сировинні матеріали повинні мати:

- підвищену реакційну здатність, забезпечуючи інтенсифікацію фізико-хімічних реакцій в силікатній системі при випалі із зменшенням максимальної температури;
- мінімальний вміст барвних оксидів для підвищення ступеню білизни кінцевого продукту.

Для виготовлення вихідної сировинної суміші застосовано:

- крейду Здолбунівського родовища Рівненської області;
- гідроксид алюмінію ПАТ «Миколаївський глиноземний завод»;
- пилокварц ПАТ «Новоселівський ГЗК» Харківської області;
- аеросил 200 – синтезований діоксид кремнію.

За хімічним складом серед досліджуваної сировини проба крейди характеризується високим вмістом CaO, проба гідроксиду алюмінію - найбільшою кількістю оксиду алюмінію, проби пилокварцу та аеросилу – найбільшим вмістом кремнезему (табл. 1).

Таблиця 1.

Хімічний склад сировини

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	в.п.п.
крейда	0,77	0,25	0,13	55,0	0,25	0,08	43,49
гідроксид алюмінію	-	65,0	-	-	-	-	35,0
пилокварц	99,66	0,16	0,06	-	-	-	0,12
аеросил	99,80	0,05	0,01	-	-	-	0,03

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини показав:

- основним породоутворюючим мінералом здолбунівської крейди є кальцит (97,6 мас.%) з домішками доломіту (1,2 мас.%), кварцу та каолініту – відповідно 0,5 і 0,6 мас.%;
- гідроксид алюмінію характеризується наявністю гідраргіліту (гіббситу), діаспору, беміту з незначною домішкою ільменіту (рис. 2);
- основним породоутворюючим мінералом пилокварцу є кристалічний β-кварц, аеросилу – аморфний кремнезем.

Методи фізико-хімічного аналізу силікатної сировини та випробування властивостей в'яжучих речовин включали:

- визначення хімічного складу за діючими стандартами;
- рентгенофазовий аналіз порошкових препаратів з використанням дифрактометру ДРОН-3М.

У досліджуваній силікатній системі підвищена реакційна здатність у фізико-хімічних процесах при випалі сумішей у випадку оксидів кальцію і алюмінію обумовлюється їх утворенням при руйнуванні граток кальциту і гідроксиду алюмінію, а щодо діоксиду кремнію – тонкодисперсністю пилокварцу.

Склад вихідних 3-компонентних сировинних сумішей на основі систем крейда-гідроксид алюмінію-пилокварц та крейда-гідроксид алюмінію-аеросил визначали із застосуванням створеної програми «Клінкер» для комп'ютерних розрахунків [17].

За результатами проведених комп'ютерних розрахунків встановлено залежність можливої концентрації кремнеземних (Ск) та алюмовмісного (Сгд) компонентів від заданих значень коефіцієнту насичення (КН) цементу і вплив кількісних співвідношень Ск/Сгд на значення кремнеземного модулю (n) цементу (рис. 1).

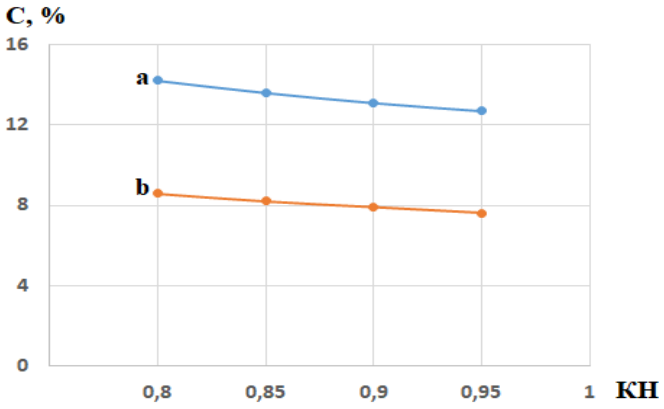

Рисунок 1 – Залежність концентрації кремнеземного компоненту Ск (a) та гідроксиду алюмінію Сгд (b) від коефіцієнта насичення КН у суміші на основі крейди при n=2,50

Виявлено, що можливий вміст пилокварцу і аеросилу є практично однаковим (різниця становить ≤ 0,04 мас.%) і змінюється від 14,2 до 12,7 мас. % при збільшенні значень коефіцієнту насичення від 0,80 до 0,95. Відповідно одноковими є кількісні співвідношення кремнеземвмісних компонентів та гідроксиду алюмінію Ск/Сгд, що становлять від 1,6 до 1,7.

При заданому значенні коефіцієнту насичення КН=0,90 можливий вміст пилокварцу і аеросилу становить від 12,3 до 14,2 мас. % (рис. 2). При цьому визначається вагомий вплив кількісних співвідношень Ск/Сгд на значення кремнеземного модулю n (рис. 3).

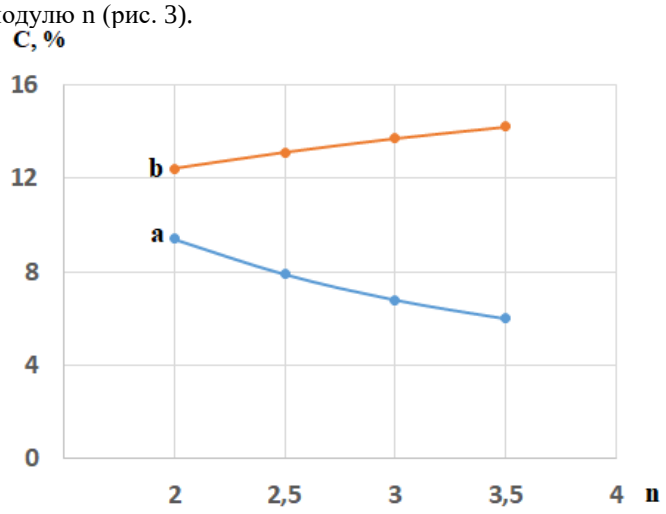

Рисунок 2 – Залежність концентрації пилокварцу, аеросилу С (a) та гідроксиду алюмінію Сгд (b) від кремнеземного модулю (n) у суміші на основі крейди при КН=0,90

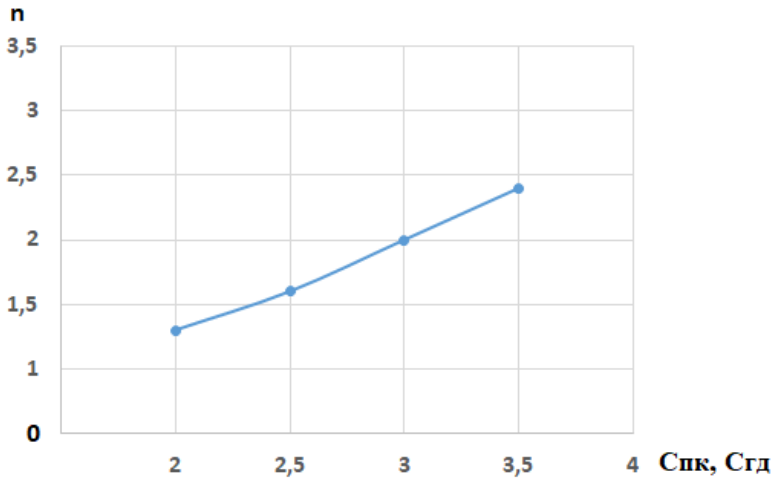

Рисунок 3 – Залежність кремнеземного модулю цементу (n) від кількісного співвідношення (Ск/Сгд) при КН=0,90

Відповідно кількісному співвідношенню компонентів суміші в'яжучі на основі досліджуваної силікатної системи характеризуються змінами хімічного складу. Так, при КН=0,90 із збільшенням співвідношення Спк/Сгд від 1,3 до 2,4 в'яжучі при приблизно рівному вмісті CaO на рівні 68,7-69,6 % і Fe_2O_3 на рівні 0,17-0,18 % відзначаються збільшенням кількості SiO_2 з 20,6 до 23,3 %, зменшенням кількості Al_2O_3 з 10,1 до 6,5 %.

Обрані на основі аналізу складу сировини та комп'ютерних розрахунків для подальшого дослідження мінеральні в'яжучі характеризуються відмінностями кількісного співвідношення компонентів вихідної суміші та числами гідравлічного і кремнеземного модулів (табл. 3).

Таблиця 3.

Склади сировинних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів , мас.%			
	крейда	гідроксид алюмінію	пилокварц	аеросил
76К	80,0	6,0	14,0	-
6К	80,0	6,0	-	14,0

За хімічним складом суміш 76К при Спк/Сгд=2,4 характеризується кількісними співвідношеннями оксидів: $SiO_2 : Al_2O_3$ = 3,6, $CaO : SiO_2$ – 3,1, $CaO : Al_2O_3$ = 11,2 при низькому вмісті оксидів заліза – 0,11 % табл. 4).

Суміш 6К при Сас/Сгд=2,4 характеризується кількісними співвідношеннями оксидів: $SiO_2 : Al_2O_3 = 3,6$, $CaO : SiO_2 – 3,1$, $CaO : Al_2O_3 = 11,2$ при низькому вмісті оксидів заліза – 0,10 % табл. 4).

Таблиця 4.

Хімічний склад сировинної суміші

Код суміші	Вміст оксидів, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	в.п.п
76К	14,22	3,95	0,11	44,37	0,20	0,06	37,09
6К	14,73	4,11	0,10	43,96	0,20	0,06	36,84

Отримані результати рентгенофазового аналізу вказують на певні відмінності у фізико-хімічних перетвореннях при випалі досліджуваної суміші, що корелюються із вказаним хімічним складом і залежать від вмісту та співвідношення компонентів та максимальної температури випалу (рис. 4,5).

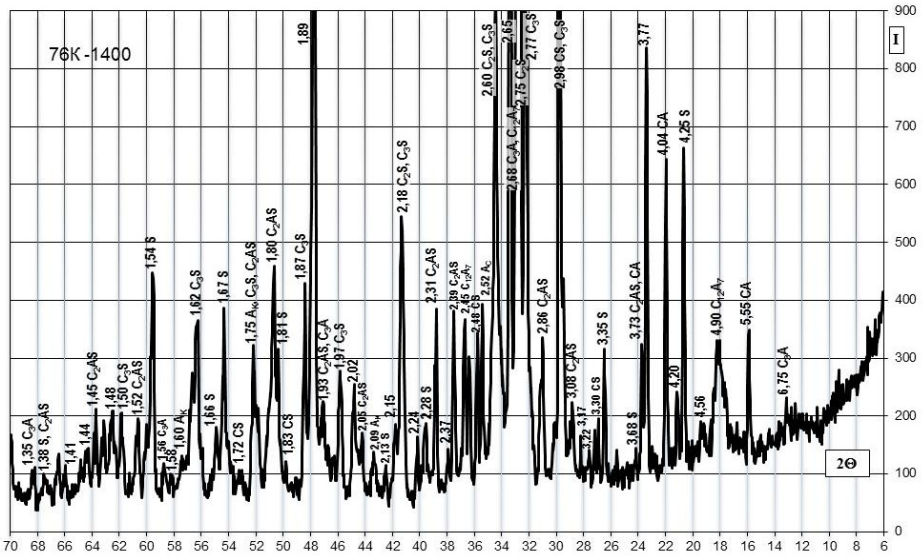

Рисунок 4 – Дифрактограма проби 76К (1400 °С)

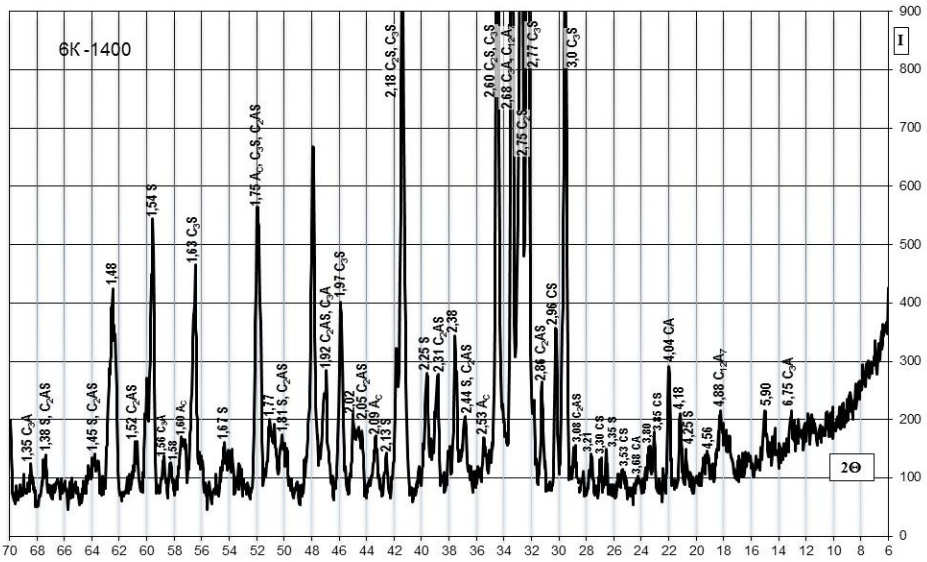

Рисунок 5 – Дифрактограма проби 6К (1400 °С)

Після випалу на максимальну температуру 1400 °С при приблизно однаковому якісному фазовому складі проба 6К відрізняється від проби 76К:

- значно меншою кількістю кристалічного кварцу (3,34; 4,25 Å);
- щодо алюмосилікатів кальцію - меншим розвитком геленіту C_2AS (2,86, 2,39, 1,52 Å);
- щодо алюмінатів кальцію – меншою кількістю СА (2,52; 4,04 Å) та майєніту $C_{12}A_7$ (4,90 Å) при однаковому розвитку C_3A (2,70 Å);

- щодо силікатів кальцію - розвитком воластоніту CS (2,96 Å) при приблизно однаковій кількості C_2S і C_3S.

Результати тестувань проб в'яжучого з досліджуваної суміші 76К свідчать (табл. 5), що згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 [18] за швидкістю тужавлення в'яжуче при випалі на максимальну температуру 1400 °С відноситься до групи швидкотужавіючих (термін початку від 15 до 45 хв.), що вважається характерним для ангідритового і глиноземистого цементу.

Таблиця 5.

Властивості в'яжучого матеріалу

Показники		Код проби	
		76К	6К
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %		12,0	12,0
Густота, %		40	50
Терміни тужавлення, хв.	початок	35	115
	кінець	50	155
Міцність на стиск , МПа			
через 2 дні		5,0	5,5
через 7 днів		21,4	23,1
через 28 днів		39,8	43,6
Білизна, %		0,90	0,92

Проба 6К за швидкістю тужавлення відноситься до групи нормальнотужавіючих (термін початку від 45 до 120 хв.), що вважається характерним для портландцементу.

Висновки

1. Інноваційний розвиток хімічної технології білого цементу із зменшенням максимальної температурного випалу та відповідно питомих витрат палива сприяє вирішенню питань ресурсозбереження та підвищенню ефективності виробництва декоративних мінеральних в'яжучих і виробів з них.

2. При дослідженні силікатних систем крейда-гідроксид алюмінію-пилокварц і гідроксид алюмінію-аеросил встановлена можливість отримання білого цементу енергоощадним сухим способом при максимальній температурі випалу клінкеру 1400 °С, що понад на 100 °С менше прийнятої у відомому виробництві.

3. Визначено особливості фазоутворення при випалі клінкеру із сумішей з кремнеземвмісними компонентами різного генезису та показано зв'язок зменшення розвитку кристалічних фаз алюмінатів кальцію зі збільшенням термінів тужавлення цементу, отриманого при застосуванні аеросилу у порівнянні з пилокварцом.

Література

1. Пащенко О.О. В'яжучі матеріали / О.О. Пащенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська– Київ: Вища шк., 1995. – 416 с.
2. Рунова Р.Ф. В'яжучі речовини / Р.Ф. Рунова, Л.Й. Дворкін, О.Л. Дворкін, Ю.Л. Носовський. – Київ: «Основа», 2012. – 446 с.
3. Winter Nicholas B. Understanding Cement / Nicholas B. Winter. - WHD Microanalysis Consultants Ltd., 2012. - 206 p.
4. Moresová K. White cement – Properties manufacture, prospects / K. Moresová, F. Škvára // Ceramics Silikaty, 2001. – Vol. 45(4). – pp.158-163.
5. Зубехин А.П. Белый портландцемент / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, П.В. Кирсанов – Ростов н/Д: Ростовский Ун-т, 2004. – 263 с.
6. Дороган Н.О. Білий портландцемент / Н.О. Дороган, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк // КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во «Політехніка», 2018. – 204 с.
7. ДСТУ Б В.2.7-257:2011. Портландцементи білі. Технічні умови. – Введ. 01.12.2012. – Київ: Мінрегіон України, 2012. – 20 с.
8. ASTM C150-07. Standard Specification for Portland Cement.

9. Ghosh S.N. Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing / S.N. Ghosh. Taylor & Francis, 2003. – pp. 828.
10. Anjan Kumar Chatterjee. Cement Production Technology. Principles and Practice // CRC Press, 2018. – 439 p.
11. Teplická K. Evaluation of the Quality of the Cement Production Process in Terms of Increasing the Company's Performance / K. Teplická, Z. Sedláková // Processes, 2023. – *11*(3). – 791p.
12. Фізико-хімічні системи тугоплавких, неметалічних і силікатних матеріалів : навч. посібник / Бережной А. С., Питак Я. М., Пономаренко О. Д., Соболь Н. П. — Київ : НМК ВО, 1992. — 172 с.
13. Hamad B.S. Investigations of chemical and physical properties of white cement concrete / B.S. Hamad // Advanced Cement Based Materials, 1995. - Vol. 2 - Is. 4. - pp. 161-167.
14. Jardel P. Gonçalves Toward smart and sustainable cement manufacturing process: Analysis and optimization of cement clinker quality using thermodynamic and data-informed approaches / Jardel P. Gonçalves, Taihao Han, Gaurav Sant, Narayanan Neithalath, Jie Huang, Aditya Kumar // Cement and Concrete Composites, 2024. - Vol. 147, 105436.
15. Черняк Л.П. Особливості структуроутворення дисперсних систем у технології портландцементу / Л.П. Черняк // Технологический аудит и резервы производства, 2013. – Т.6.- № 5(14) – С. 8-10.
16. Chernyak L. To the Question of Structure Formation of Dispersed Systems in Cement Technology / L. Chernyak, V. Sviderskyy, V. Tokarchuk, N. Dorogan // World Journal of Applied Chemistry, 2020. – Vol. 5. - Is. 3. – pp. 41-46.
17. Свідерський В.А. Програмне забезпечення технології портландцементу / В.А. Свідерський, Л.П. Черняк, Н.О. Дорогань, А.С. Сорока // Строительные материалы и изделия, 2014. - № 1 (84). – С. 16-17.
18. ДСТУ Б В.2.7-91-99. В'яжучі мінеральні. Класифікація. – Введ. 01.03.1999. – Київ: Держбуд України,1999. – 26 с.

References

1. Pashchenko O.O. Viazhuchi materialy / O.O. Pashchenko, V.P. Serbin, O.O. Starchevska– Kyiv: Vyshcha shk., 1995. – 416 p.
2. Runova R.F. Viazhuchi rechovyny / R.F. Runova, L.I. Dvorkin, O.L. Dvorkin, Yu.L. Nosovskyi. – Kyiv: «Osnova», 2012. – 446 p.
3. Winter Nicholas B. Understanding Cement / Nicholas B. Winter. - WHD Microanalysis Consultants Ltd., 2012. - 206 p.
4. Moresová K. White cement – Properties manufacture, prospects / K. Moresová, F. Škvára // Ceramics Silikaty, 2001. – Vol. 45(4). – pp.158-163.
5. Zubekhyn A.P. Belыi portlandtsement / A.P. Zubekhyn, S.P. Holovanova, P.V. Kyrsanov – Rostov n/D: Rostovskyi Un-t, 2004. – 263 p.
6. Dorohan N.O. Bilyi portlandtsement / N.O. Dorohan, V.A. Sviderskyi, L.P. Cherniak // KPI im. Ihoria Sikorskoho, vyd-vo «Politekhnika», 2018. – 204 p.
7. DSTU B V.2.7-257:2011. Portlandtsementy bili. Tekhnichni umovy. – Vved. 01.12.2012. – Kyiv: Minrehion Ukrainy, 2012. – 20 p.
8. ASTM C150-07. Standard Specification for Portland Cement.
9. Ghosh S.N. Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing / S.N. Ghosh. Taylor & Francis, 2003. – pp. 828.
10. Anjan Kumar Chatterjee. Cement Production Technology. Principles and Practice // CRC Press, 2018. – 439 p.
11. Teplická K. Evaluation of the Quality of the Cement Production Process in Terms of Increasing the Company's Performance / K. Teplická, Z. Sedláková // Processes, 2023. – *11*(3). – 791p.
12. Fizyko-khimichni systemy tuhoplavkykh, nemetalichnykh i sylikatnykh materialiv : navch. posibnyk / Berezhnoi A. S., Pytak Ya. M., Ponomarenko O. D., Sobol N. P. — Kyiv : NMK VO, 1992. — 172 p.
13. Hamad B.S. Investigations of chemical and physical properties of white cement concrete / B.S. Hamad // Advanced Cement Based Materials, 1995. - Vol. 2 - Is. 4. - pp. 161-167.
14. Jardel P. Gonçalves Toward smart and sustainable cement manufacturing process: Analysis and optimization of cement clinker quality using thermodynamic and data-informed approaches / Jardel P. Gonçalves, Taihao Han, Gaurav Sant, Narayanan Neithalath, Jie Huang, Aditya Kumar // Cement and Concrete Composites, 2024. - Vol. 147, 105436.
15. Cherniak L.P. Osoblyvosti strukturoutvorennia dyspersnykh system u tekhnolohii portlandtsementu / L.P. Cherniak // Tekhnologicheskii audit i rezervi proizvodstva, 2013. – T.6.- № 5(14) – S. 8-10.
16. Chernyak L. To the Question of Structure Formation of Dispersed Systems in Cement Technology / L. Chernyak, V. Sviderskyy, V. Tokarchuk, N. Dorogan // World Journal of Applied Chemistry, 2020. – Vol. 5. - Is. 3. – pp. 41-46.
17. Sviderskyi V.A. Prohramne zabezpechennia tekhnolohii portlandtsementu / V.A. Sviderskyi, L.P. Cherniak, N.O. Dorohan, A.S. Soroka // Stroitelnie materiali i izdeliya, 2014. - № 1 (84). – P. 16-17.
18. DSTU B V.2.7-91-99. Viazhuchi mineralni. Klasyfikatsiia. – Vved. 01.03.1999. – Kyiv: Derzhbud Ukrainy,1999. – 26 p.

White cement production technologies are characterized by the limitation of the raw material base due to special requirements regarding the chemical composition with the minimization of the content of colored oxides and high energy intensity associated with the use of the wet method and the maximum clinker firing temperature ≥ 1500 °C. The goal of

the work was to obtain white cement in an energy-saving dry way while reducing the maximum firing temperature of clinker. The selection of raw materials was carried out according to the criteria of reactivity during firing and minimization of the content of colored oxides. Finely dispersed aluminum-containing and silica-containing materials of various genesis were selected for the study. For research, a combination of methods of physical and chemical analysis of silicate systems with standardized testing of physical and mechanical properties of cement was used. Computer calculations were performed using the "Clinker" program created and the analysis of the quantitative ratio of components in the range of values of the saturation coefficient of cement clinker KH=0.80-0.95 and silica module n=2.0-3.5. The compositions of 3-component mixtures based on the systems chalk-aluminum hydroxide-dust quartz and chalk-aluminum hydroxide-aerosil with the minimization of the content of iron oxides to 0.10-0.11 % have been determined. White portland cement was produced from the developed raw material mixtures using an energy-saving dry method at a maximum clinker firing temperature of 1400 oC, which is more than 100 oC less than the one used in known production. The features of phase formation during the firing of clinker from mixtures with silica-containing components of various genesis are determined, and the relationship between the decrease in the development of crystalline phases of calcium aluminates and the increase in the hardening time of cement obtained when using aerosil in comparison with sawdust is shown. The completed developments will lead to the innovative development of the chemical technology of white cement in accordance with the requirements of resource saving and increasing the efficiency of production.
Key words: white cement, dust quartz, aerosil, raw material mixture, composition, firing, phase formation, properties.

Дорогань Н.О. – к.т.н., старший викладач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, КПІ ім. Ігоря Сікорського

Черняк Л.П. – д.т.н., професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, КПІ ім. Ігоря Сікорського