

центрированных дисперсных систем в естественном состоянии, что обеспечивает более достоверную информацию об их структуре на наноуровне. С учетом таких данных предложена разработка имитационно-численной модели наноструктуры цементного геля, позволяющая имитировать механизмы влажностной усадки, обусловленной капиллярным давлением и изменением свободной поверхностной энергии. Распределение пор геля по размерам, определенное при помощи протонного магнитного резонанса, показывает, что значительный объем порового пространства цементного камня в 28-суточном возрасте составляют поры радиусом 0,85 нм. Такая величина радиуса пор указывает на то, что размер элементов структуры геля должен составлять при этом порядка 4–5 нм (13).

Применение нанотехнологий для усовершенствования вяжущих подтвердило фундаментальный принцип индустрии наносистем о том, что ранее неизвестные свойства материалов и систем проявляются при переходе к искусственно или естественно упорядоченным объектам из наноразмерных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч.Пул–мл., Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. Издание 3-е, исправленное и дополненное. – М: Техносфера, 2007. – 376 с.
2. Кремьянский В.И. Структурные уровни живой материи. – М.: Наука, 1969. – С. 81.
3. Тейлор Х.Ф.У. Химия цементов/перевод с англ. под ред. д-ра техн.наук Ю.М.Бутта.-М.: изд-во лит-ры по стр-ву, 1969. – 500 с.
4. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы: издат-е объединение «Вища

школа», 1975. – 444 с.

5. Шпынова Л.Г. Микроструктура и прочность цементного камня.-Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1966. – 237 с.
6. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов: Учеб.пособие. – М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1985. – 256 с.
7. Федоткин И.М. Исследованные процессы и установленные эффекты. – К.: Изд-во «Химджест», 2000. – 291 с.
8. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред.Л.Г.Шпыновой – Львов: Вища школа. Изд-во при Львов. Ун-те, 1981. – 160 с.
9. Nanotechnologien in der Bauchemie // Zement-Kalk-Gips Internationalю. – 2007. – №12. – С. 21–25.
10. Шишкина А.А. Пенобетоны с повышенными физико-механическими свойствами / А.А. Шишкина // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. Вип. 2008-1(69) “Сучасні будівельні матеріали. Композиційні матеріали для будівництва” — Макпвка: ДонНАБА, 2008. – С. 48–57.
11. Брыков А.С., Камалиев Р.Т., Корнеев В.И., Мокеев М.В. Влияние ультрадисперсных кремнеземов на гидратацию портландцемента и состав цементного камня // Цемент и его применение. – 2009. – Вып. 1. – С. 91–93.
12. Шаповалов Н.А., Строкова В.В., Череватова А.В. Управление структурой и свойствами высококонцентрированных дисперсных систем с использованием нанопроцессов и нанотехнологий // Промышленное и гражданское строительство. 2007. -№8.- С. 17–19.
13. Комохов П.Г. Харитонов А.М. Имитационно-численная модель наноструктуры и свойств цементного камня // Изв.вузов. Строительство. 2008. – №4. – С. 10–16.

УДК 666.942.82 : 544.77

Дорогань Н.О., аспірант;

Миронюк О.В., канд. техн. наук;

Черняк Л.П., доктор техн. наук, Національний технічний університет України “КПІ”, м. Київ

КОАГУЛЯЦІЙНА СТРУКТУРА ШЛАМУ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ БІЛОГО ЦЕМЕНТУ

Вступ

Технологія виробництва білого цементу характеризується обмеженнями за хімічним складом вихідної сировини, введенням мінералізаторів для зменшення максимальної температури випалу клінкеру, операціями по його відбілюванню [1–3]. 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, в напрямку чого виконана подана робота.

Характеристика сировини і клінкеру

Відповідно до вимог хімічної технології виробництва білого цементу по мінімізації вмісту барвних оксидів в

вихідній сировині в роботі застосовували матеріали родовищ України: збагачену новгород-сіверську крейду (табл. 1), збагачений каолін, кварцовий пісок.

Розрахунок складу сировинної суміші для виготовлення клінкера білого цементу було проведено на основі аналізу хімічного складу проб компонентів при заданих значеннях коефіцієнта насичення $KH = 0,87$ і силікатного модуля $n = 3,4$ (табл. 2, 3).

Розрахований таким чином склад сировинної суміші АМ5 містить, мас. %: крейда ММС-1 80,2, каолін КС-1 8,8, пісок кварцовий 11,0. При цьому значення коефіцієнта насичення $KH = 0,87$, силікатного $n = 3,4$ і глиноземного $p = 27,0$ модулів відповідають характеристикам білого цементу.

Хімічний склад сировинної суміші та клінкеру

Прийнятий в роботі для порівняння шлам сировинної суміші N_p , що застосовується в діючому

Фізико-хімічні показники крейди

Марка	CaCO ₃ + MgCO ₃ в перерахунку на CaCO ₃ , %	Масова частка речовин, що не розчиняються в HCL	Fe ₂ O ₃ , %	Вологість, %	Масова частка піска, %	Білізна, %	Залишок на ситі		
							№ 0,2	№ 0,14	№ 0,045
ММС1	98,2	1,3	0,15	0,2	0,01	85	-	-	0,2

Таблиця 2

Хімічний склад сировинних матеріалів

Компоненти	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	В.п.п	Сума
Крейда	0,01	1,30	0,15	55,0	0,34	-	43,20	100,0
Каолін	48,41	37,14	0,33	0,32	0,22	0,25	13,33	100,00
Пісок кварцовий	99,60	0,20	0,05	-	-	-	0,15	100,0

Таблиця 3

Хімічний склад сировинної суміші та клінкеру

Компоненти	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	В.п.п	Сума
Сировинна суміш	15,23	4,33	0,16	44,14	0,29	0,02	35,83	100,0
Клінкер	23,73	6,75	0,25	68,79	0,45	0,03	-	100,0

виробництві портландцементу типу ПЦ-1, характеризується складом, мас. %: вапняк 80,0, глина полімінеральна 20,0.

Добавки речовин-мінералізаторів вводили в сировину суміш в однаковій кількості при виготовленні проб шламу.

Структурно-механічні і реологічні характеристики цементного шламу

Метою структурно-механічного аналізу стало визначення параметрів коагуляційної структури мінеральних дисперсій – цементного шламу [4–6].

Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 4–6), 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.

Так шлам білого цементу АМ5 відрізняється від шламу Np 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 шламi АМ5 порівняно з Np 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' .

Переважає 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 АМ5 є меншою – 0,03 проти 0,12.

Шлам АМ5 характеризується меншим, ніж Np, умовним модулем деформації E_ϵ , який вказує на силу

Таблиця 4

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 R_{k1} , Па	Найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	Еластичність λ	Статична пластичність $\frac{R_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$ с ⁻¹	Період істинної релаксації θ_1 , с	Умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-3}$, ерг/см ³
Np (37,6)	32,6	125,4	1,40	28,5	0,21	0,05	110	2,57
АМ5 (37,4)	63,4	218,1	0,77	12,1	0,23	0,06	25	1,18
АМ2 (38,1)	69,06	146,97	3,79	44,9	0,32	0,08	96	4,10
АМ2а (37,8)	21,04	37,90	1,45	19,5	0,36	0,07	144	1,70
АМ2б (37,4)	12,13	20,89	0,25	5,4	0,38	0,05	10	0,50

Таблиця 5

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 $\varepsilon_1' \cdot \tau \cdot 10^8$		
Нр	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

молекулярної взаємодії та енергію зв'язку частинок дисперсної фази, що корелюється з відзначеним зменшенням кінетичної стійкості K_u та підвищенням плинності.

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 $\varepsilon_1' \cdot \tau$ 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 $1,18 \cdot 10^{-3}$).

Введення 1 мас.% NaF в суміші AM2a призводить до збільшення всіх різновидів деформації: ε_0' і ε_2' – до рівня, що перевищує проби AM2, AM5 і Нр, $\varepsilon_1' \cdot \tau$ – до рівня, що перевищує AM2 і Нр. При цьому у порівнянні з пробю AM2 відносно більший розвиток пластичної деформації $\varepsilon_1' \cdot \tau$ і менші показники в'язкості η_1 і η_m^x вказують на поліпшення рухомості та плинності шламу.

При введенні 1 мас.% $CaCl_2$ в суміші AM2b 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 AM5 визначаються, головним чином, відмінностями мінералогічного складу – підвищенням концентрації кальциту і каолініту у порівнянні з пробю 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.

Висновки

1. Важливою умовою оптимізації складу сировинної суміші для виробництва портландцементу мокрим і комбінованим способами є досягнення певних параметрів коагуляційної структури шламу.

Таблиця 6

Реологічні показники проб цементного шламу

Код проби (вологість, мас.%)	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
Нр (37,6)	4,34	0,40	0,108
AM5 (37,4)	3,83	1,05	0,036
AM2 (38,1)	17,23	3,51	0,049
AM2a (37,8)	16,91	1,79	0,094
AM2b (37,4)	3,40	0,24	0,142

2. Структурно-механічні та реологічні властивості шламу як водної дисперсної системи залежать від хіміко-мінералогічного складу, властивостей поверхні, розміру частинок і концентрації дисперсної фази. При цьому підвищення концентрації кальциту і каолініту у сировинній суміші для виготовлення клінкеру білого цементу сприяє збільшенню плинності шламу.

3. Введення речовин-мінералізаторів, необхідних для інтенсифікації спікання клінкеру при випалі, суттєво впливає на показники коагуляційної структури цементного шламу, що необхідно враховувати при визначенні раціонального складу сировинної суміші.

ЛІТЕРАТУРА

1. Технология белого портландцемента. /А.Н. Грачян, П.П.Гайджуров, А.П.Зубехин, Н.В.Вэтыч. М.: Стройиздат, 1970. – 72 с.
2. Рояк С.М., Рояк Г.С. Специальные цементы. – М.: Стройиздат, 1983. – 277 с.
3. Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанов П.В. Белый портландцемент. Ростов н/Д.: Ростовский гос. ун-т, 2004. – 263 с.
4. Регулирование процессов структурообразования сырьевых цементных шламов. / Пашенко А.А., Круглицкий Н.Н., Чердниченко Л.С., Руденко И.Ф./ – К.: Вища школа, 1973. – 67 с.
5. Физико-химическая механика дисперсных минералов. Под общ. ред. Круглицкого Н.Н. / Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с.
6. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), – 2003. – т. XLVII – № 2. – С. 33–44.