УДК 666.9

*Голубничий А.В.*[1]

# МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ ПРИ НАГРІВІ ГІДРАТОВАНИХ В'ЯЖУЧИХ З РІДКИМ СКЛОМ, ШЛАКАМИ МЕТАЛІЧНОГО МАРГАНЦЮ І КОЛЬОРОВИМИ

*АНОТАЦІЯ. Методом рентгенофазового аналізу визначено кристалічні фази, що синтезуються при нагріві гідратованих в'яжучих з рідким склом, шлаками металічного марганцю і кольорових при температурах в діапазоні 373...1473 К.*

*Ключеві слова: шлак, залізовмісна речовина, рідке скло.*

*SUMMARY. The X-ray diffraction method crystalline phase established, which are synthesized by heating a hydrated liquid glass cementing, slag manganese and colored metal at temperatures in the range 373 ... 1473K*

*Keywords: slag, iron agents, liquid glass.*

**Вступ.** За останній час знайшли розповсюдження жаростійкі бетони на в'яжучіх з рідким склом і вторинними продуктами різних промислових виробництв. Технології їх отримання і властивостям присвячено значна кількість наукових робіт [1...2]. В той же час мінералоутворення при нагріві в'яжучих з рідким склом, шлаками металічного марганцю і кольоровими, що вміщують двовалентне залізо не досліджувалось.

**Мета роботи.** Дослідити мінералоутворення при нагріві гідратованих в'яжучих з рідким склом, шлаками металічного марганцю і кольоровими при температурах 373...1473 К.

**Виклад основного матеріалу.**

В'яжучі складались з дрібно мелених кольорових шлаків (питома поверхня – 300м$^2$/кг), дрібно меленого шлаку металічного марганцю (питома поверхня – 300м$^2$/кг), рідкого скла з густиною 1300 кг/м$^3$ і силікатним модулем 2.8. Співвідношення мас шлаку металічного марганцю і будь якого із кольорових коливалась у межах 1:1…9:1. Концентрація оксиду двовалентного заліза у кольорових шлаках змінювалась у межах 11.00…34.00 мас.%. В'яжучі були гідратовані на протязі 3 діб при Т=293±5 К при відносній вологості 60...65 % і наступного 2-х добового висушування при Т=378 ±5 К.

При нагріві гідратованих в'яжучих з рідким склом, шлаком металічного марганцю, застосованими залізовмісними речовинами в інтервалі температур 378…473 К вміст у них γ – $C_2S$ (d=0.383, 0.301, 0.274, 0.191, 0.175, 0.164 нм) зменшується; $Mn_2S$ (d = 0.400, 0.367, 0.300, 0.288, 0.268, 0.246, 0.223 нм) – не змінюється; CSH (I) (d = 0.307, 0.280, 0.240, 0.183 нм) і $NaCaSiO_3OH$ (d = 0.286, 0.274, 0.201, 0.159 нм) підвищується (рис. 1). Такі зміни вмісту останніх послаблюються при зростанні у залізовмісних речовинах концентрації FeO, особливо вище за 30 мас.%, і при зменшенні такої $SiO_2$, нижче за 40 мас.% при перерахунку їх складу на систему „FeO – CaO – $SiO_2$".

При збільшенні температури нагріву гідратованих в'яжучих з будь-якою із застосованих залізовмісних речовин до 573 К вміст у них γ – $C_2S$ і $Mn_2S$, у порівняні з такими після нагріву цих в'яжучих до Т= 473 К не змінюються; CSH (I) і $NaCaSiO_3OH$ – збільшується.

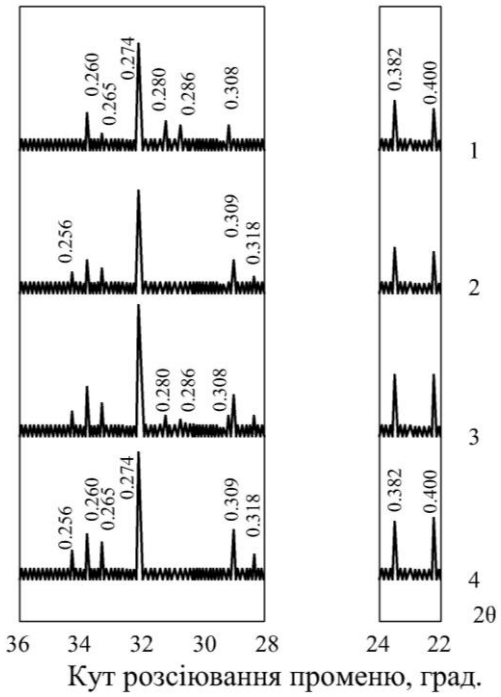


*Рисунок 1. Рентгенограми гідратованих в'яжучих з залізовмісними і металічного марганцю шлаками, рідким склом після нагріву до різних температур.*

Склад вихідних в'яжучих: співвідношення мас шлаків металічного марганцю і кольорових 1:1 (1, 2), 3:1 (3, 4); концентрація оксидів заліза у кольорових шлаках, мас.%: 15.85 (1, 3), FeO – 25.60 і $Fe_2O_3$ – 0.90 (2, 4); питома поверхня шлаків = 300 м$^2$/кг; рідке скло з m=2.8, р=1300кг/м$^3$; р/ш=0.31. Температури нагріву гідратованих в'яжучих, К: 973(1), 1073(3), 1173(2), 1273(4)

Подібні зміни вмісту останніх спостерігаються менш виразно при зростанні у залізовмісних речовинах концентрації FeO або загальної оксидів заліза вище за 30 мас.% при перерахунку складу таких речовин на систему „FeO – CaO – $SiO_2$". Теж саме характерне і при зменшенні у залізовмісних речовинах концентрації $SiO_2$, особливо нижче за 40 мас.% при



[1] Голубничий А.В., к.т.н., доц. КНУБА.

перерахунку складу таких речовин на цю систему оксидів. Такі зміни вмісту у гідратованих в'яжучих CSH (I) і $NaCaSiO_3OH$ в температурному інтервалі 473…573 К пов'язані з перетворенням у ці кристалічні сполуки менш стійких рентгеноаморфних гідросилікатів кальцію і натрію.

При підвищенні температури нагріву цих гідратованих в'яжучих з будь-якою із застосованих залізовмісних речовин до 873 К вміст у них γ – $C_2S$ і $Mn_2S$, у порівняні з такими при Т=573 К, не змінюється; CSH (I) і $NaCaSiO_3OH$ – зменшується.

При температурах нагріву цих гідратованих в'яжучих у межах 378…873 К FeO у залізовмісних стеклах, склад яких наближується до геденбергіту, фаяліту, залізистих монтічеліту і акерманіту, F'S, а також цих кристалічних фазах стійкий. Цей оксид у стеклах і кристалічних фазах не взаємодіє із складовими шлаку металічного марганцю або рідкого скла. При термічній обробці такої інтенсивності у залізовмісних речовинах не спостерігається перетворення $Fe^{2+}$ у $Fe^{3+}$ і кристалізація залізовмісних стекол.

При підвищенні температури нагріву цих гідратованих в'яжучих з будь-якою із застосованих залізовмісних речовин до 973 К вміст у них $Mn_2S$, у порівнянні з таким при Т=873 К не змінюється; γ – $C_2S$, CSH (I), $NaCaSiO_3OH$ – зменшується; з'являються $NC_2S_3$ (d = 0.336, 0.303, 0.289, 0.265, 0.225, 0.204, 0.189, 0.171, 0.161, 0.149 нм), CS (d = 0.342, 0.323, 0.309, 0.297, 0.223 нм).

Крім цього після нагріву до цієї температури у гідратованих в'яжучих з залізовмісними речовинами, модельні склади яких розташовуються у елементарному трикутнику „S – F'S –

$CF'S_2$" виявлена наявність залізистого акерманіту; трикутниках „$F_2'S$ – CF'S – $C_2F'S_2$", „$F_2'S$ – $C_2F'S_2$ – $CF'S_2$" – залізистого монтічеліту; трикутнику „$F_2'S$ – $CF'S_2$ – F'S" – залізистих монтічеліту і акерманіту.

Залишковий вміст у гідратованих в'яжучих CSH (I) і $NaCaSiO_3OH$, після їх нагріву до 973 К, підвищуються при подібній зміні у залізовмісних речовинах концентрації $SiO_2$. Це особливо виразно спостерігається при побільшенні такої вище за 40 мас.% при перерахунку складу залізовмісних речовин на систему „FeO – CaO – $SiO_2$".

При підвищенні температури нагріву цих гідратованих в'яжучих з будь-якою із застосованих залізовмісних речовин до 1073 К вміст у них CSH (I), $NaCaSiO_3OH$ і γ – $C_2S$, у порівняні з таким при Т=973 К, зменшується; $Mn_2S$ – не змінюється; $NC_2S_3$, CS – підвищується. Крім цього при використанні залізовмісних речовин, модельні склади яких розташовуються у елементарних трикутниках „S – CS – $CF'S_2$" і „CS – $C_2F'S_2$ – $CF'S_2$" з'являються анортит і геденбергіт; трикутнику „F'S – $CF'S_2$ – S" підвищується вміст залізистого акерманіту, з'являються анортит і геденбергіт; трикутниках „$F_2'S$ – CF'S – $C_2F'S_2$" і „$F_2'S$ – $C_2F'S_2$ – $CF'S_2$" – підвищується вміст залізистого монтічеліту, з'являються фаяліт, залізистий акерманіт, геленіт; трикутнику „$F_2'S$ – $CF'S_2$ – F'S" – підвищується вміст залізистих монтічеліту і акерманіту, з'являються фаяліт, анортит, геденбергіт (рис. 1).

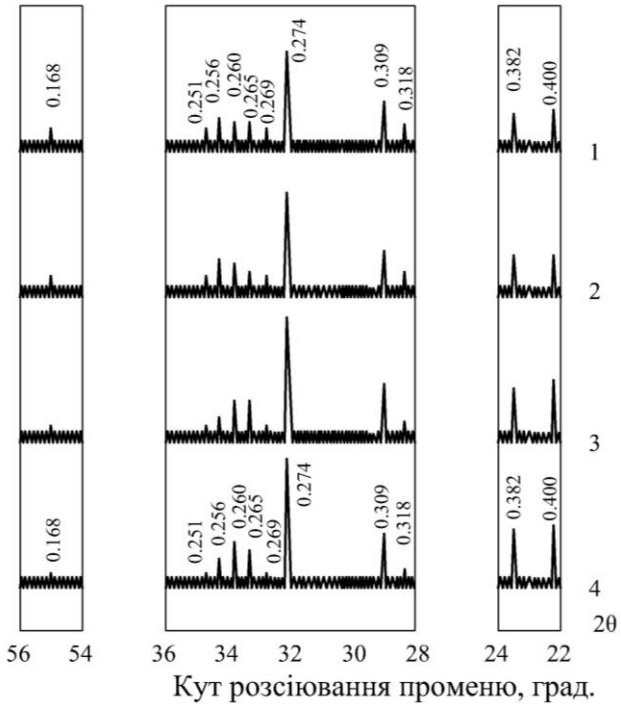


*Рисунок 2. Рентгенограми гідратованих в'яжучих з залізовмісними і металічного марганцю шлаками, рідким склом після нагріву до визначеної температури.*

Склад вихідних в'яжучих: співвідношення мас шлаку металічного марганцю і кольорового = 1:1 (1, 2), 3:1 (3, 4); концентрація оксидів заліза у кольорових шлаках, мас.%: 15.85 (1, 3), FeO – 25.60 і $Fe_2O_3$ – 0.90 (2, 4); питома поверхня шлаків = 300 $м^2/кг$; рідке скло з m=2.8, ρ=1300$кг/м^3$; р/ш=0.31. В'яжучі гідратовані на протязі 3-ох діб при Т=293±5К і відносній вологості 60...65% з наступним 2-ох добовим висушуванням при Т=378±5К; Температури нагріву гідратованих в'яжучих 1373 К.

При подальшому підвищенні температури нагріву цих гідратованих в'яжучих з будь-якою із застосованих залізовмісних речовин в інтервалі 1073…1173 К повністю зникають CSH (I) і $NaCaSiO_3OH$. При Т=1273 К вміст $NC_2S_3$ і CS, у порівняні з таким при 1073 К, підвищується; $Mn_2S$ – не змінюється; γ–$C_2S$ – зменшується.

Крім цього при використанні залізовмісних речовин, модельні склади яких розташовуються у елементарних трикутниках „S – CS – $CF'S_2$" і „CS – $C_2F'S_2$ – $CF'S_2$" у каменях цих в'яжучих збільшується вміст анортиту і геденбергіту; трикутнику „F'S – $CF'S_2$ – S" – залізистого акерманіту, анортиту і геденбергіту; трикутниках „$F_2'S$ – CF'S – $C_2F'S_2$" і „$F_2'S$ – $C_2F'S_2$ – $CF'S_2$" – залізистих монтічеліту і акерманіту, фаяліту, геленіту; трикутнику „$F_2'S$ – $CF'S_2$ – F'S" - залізистих монтічеліту і акерманіту, фаяліту, анортиту, геденбергіту (рис. 1).

При температурах нагріву цих гідратованих в'яжучих у межах 873…973 К FeO залізовмісні стекла і кристалічні фази з FeO починають взаємодіяти з

компонентами шлаку металічного марганцю і рідкого скла шляхом твердо-фазових реакцій. Кількість новоутворень, які синтезуються при цьому збільшується відносно суттєвіше при підвищенні питомої поверхні твердих компонентів в'яжучих від 250 до 300 м$^2$/кг, ніж від 300 до 350 м$^2$/кг і від 300 до 350 м$^2$/кг, ніж від 350 до 400 м$^2$/кг. Теж саме характерне і зміні співвідношення мас шлаку металічного марганцю і будь якої з застосованих залізовмісних речовин від 1:1 до 3:1, ніж від 3:1 до 9:1.

При температурах нагріву цих в'яжучих вище за 973 К починається кристалізація стекол залізовмісних речовин. Цей процес посилюється при подальшому зростанні температури нагріву каменів цих в'яжучих. При цьому частина з цих кристалічних фаз взаємодіє з компонентами шлаку металічного марганцю і рідкого скла шляхом твердо-фазових реакцій.

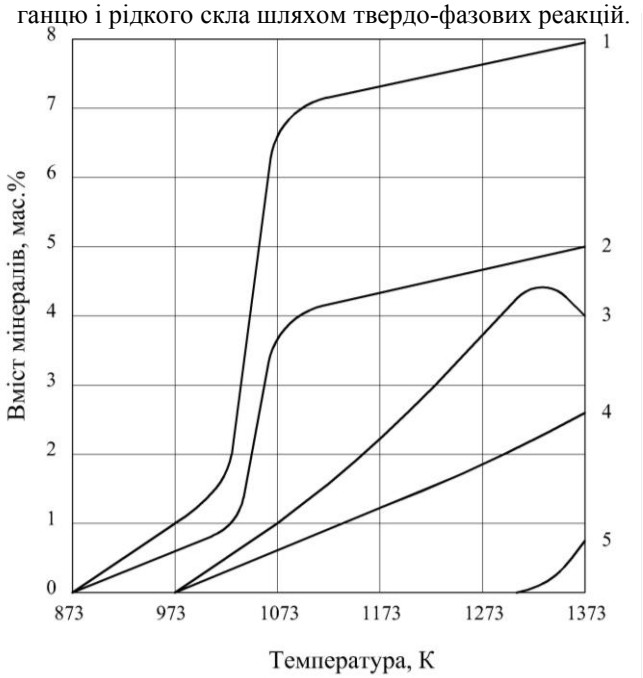


*Рисунок 3. Залежність мінерального складу каменю гідратованого в'яжучого від температури його нагріву.*

Склад вихідного в'яжучого: співвідношення мас шлаку металічного марганцю і кольорового (концентрація FeO – 21.95 мас.%) = 3:1, питома поверхня шлаків – 300 м$^2$/кг, рідке скло з m=2.8 і ρ = 1300 кг/м$^3$, р/ш=0.31

1 – CS; 2 – $NC_2S_3$; 3 – $CF'S_2$; 4 – $CAS_2$; 5 – $Fe_2O_3$.

При температурах нагріву цих гідратованих в'яжучих у межах 1173…1273 К взаємодія окремих складових рідкого скла, шлаку металічного марганцю і залізовмісних речовин починає проходити у присутності рідкої фази, яка виникає за рахунок утворення евтектик між ними. Вміст CS і $NC_2S_3$ у каменях цих в'яжучих, після їх нагріву до температур у межах 973…1273 К, збільшується при аналогічній зміні у залізовмісних речовинах концентрації $SiO_2$ і у зворотному напрямку – такої FeO і $Fe_2O_3$. Це особливо виразно спостерігається при збільшенні у них концентрації $SiO_2$ вище за 40 мас.% і поменшанні такої FeO або разом і $Fe_2O_3$ нижче за 30 мас.% при перерахунку складу залізовмісних речовин на систему „FeO – CaO – $SiO_2$".

При нагріві цих гідратованих в'яжучих з застосованими залізовмісними речовинами в інтервалі температур 873…1273 К у них не виявлено появи нових, крім існуючих у вихідних кольорових шлаках або штучних залізовмісних стеклах, сполук з тривалентним залізом.

При подальшому підвищенні температури нагріву цих гідратованих в'яжучих з будь-якою із застосованих залізовмісних речовин до 1373 К вміст у них CS і $NC_2S_3$ змінюється подібно, γ – $C_2S$ і $Mn_2S$ – зменшується; з'являється марганцева шпінель – гаусманіт ($Mn_3O_4$) (d = 0.285, 0.283, 0.245, 0.212, 0.177, 0.172 нм). Крім цього у в'яжучих з застосованими кольоровими шлаками і штучними залізовмісними стеклами, модельні склади яких розташовуються у елементарних трикутниках „S – CS – $CF'S_2$" і „CS – $C_2F'S_2$ – $CF'S_2$" фіксується поява, а таких, модельні склади яких розташовуються у елементарних трикутниках „$F_2'S$ – $CF'S$ – $C_2F'S_2$", „$F_2'S$ – $C_2F'S_2$ – $CF'S_2$", „$F_2'S$ – $CF'S_2$ – $F'S$", „$F'S$ – $CF'S$ – S" – збільшення вмісту гематиту (d = 0.269, 0.251, 0.168, 0.148 нм). Це свідчить про початок перетворення у цих залізовмісних речовинах $Fe^{2+}$ у $Fe^{3+}$ (рис. 3).

Кількість оксидів тривалентного заліза, які синтезуються в інтервалі температур 1273…1373 К, додатково до вже існуючих у вихідних залізовмісних речовинах, залежить від загальної концентрації у них оксидів заліза. Так при зростанні такої від 0 до 10…12 мас.% вона змінюється аналогічно. Подальші її подібні зміни призводять до протилежних наслідків.

При збільшенні температури нагріву цих гідратованих в'яжучих від 1273 до 1373 К у них змінюється аналогічно вміст: анортиту і геденбергіту – при використанні залізовмісних речовин, модельні склади яких розташовуються у елементарних трикутниках „S – CS – $CF'S_2$" і „CS – $C_2F'S_2$ – $CF'S_2$"; залізистого акерманіту, анортиту і геденбергіту – „$F'S$ – $CF'S_2$ – S"; залізистих монтічеліту і акерманіту, фаяліту, геленіту – „$F_2'S$ – $CF'S$ – $C_2F'S_2$", „$F_2'S$ – $C_2F'S_2$ – $CF'S_2$"; залізистих монтічеліту і акерманіту, фаяліту, анортиту, геденбергіту – „$F_2'S$ – $C_2F'S_2$ – $F'S$" (рис. 3).

Прискоренню взаємодії компонентів в'яжучих при їх нагріві у цьому інтервалі температур сприяє збільшення вмісту рідкої фази, яка утворюється за рахунок евтектик, а також розплавлення окремих складових залізовмісних речовин і силікатів натрію.

## Висновки

При температурах першого нагріву гідратованих в'яжучих з рідким склом, шлаками металічного марганцю і кольоровими вищих за 573К вміст у них CSH (I) і $NaCaSiO_3OH$ зменшується; у межах 873…973 К, при використанні у в'яжучих будь якого із застосованих кольорових шлаків, починають синтезуватися CS і $NC_2S_3$, а таких – модельні склади яких розташовуються у елементарному трикутнику „$F'S$ – $CF'S_2$ – S" крім

цього – залізистий акерманіт; у трикутниках „$F_2$'S – CF'S – $C_2$F'$S_2$", „$F_2$'S – $C_2$F'$S_2$ – CF'$S_2$" і „$F_2$'S – CF'$S_2$ – F'S" – залізисті монтічеліт і акерманіт; у межах: 973…1073 К – починається кристалізація стекол застосованих залізовмісних речовин; 1273…1373 К – починається розклад сполук з оксидом двовалентного заліза і синтез оксидів тривалентного заліза. Вміст CS і $NC_2S_3$ у продуктах реакції взаємодії компонентів цих в'яжучих, після їх першого нагріву, суттєво збільшується при зростанні у застосованих залізовмісних речовинах концентрації $SiO_2$ вище за 40 мас.% і зворотніх – такої оксидів заліза нижче за 30 мас.% при перерахунку їх складу на систему „FeO–CaO–$SiO_2$".

## Література


1. Кривенко П.В., Ковальчук Г.Ю. Жаростойкий газобетон на основе щелочного алюмосиликатного связующего. Строит. материалы.-2001.-№7.-С. 26-28.
2. Тотурбиев А.Б. Термомеханические свойства жаростойкого бетона./ Бетон и железобетон. - 2011.-№1.-С.6-8.


УДК 621.929

*Мартинцев В.С.*[1]

# ВПЛИВ ГІДРОДИНАМІЧНОЇ КАВІТАЦІЇ НА РОБОЧІ ОРГАНИ ЗМІШУВАЧІВ

*АННОТАЦІЯ. Стаття присвячена впливу гідродинамічної кавітації на робочі органи змішувачів, а також заходи запобігання її негативного впливу.*

*Ключові слова: гідродинамічна кавітація, ерозія, кавітуюча крильчатка, робочий орган, апарат кавітаційного типу.*

*ANNOTATIONS. The article is devoted to the influence of hydrodynamic cavitation on the members of mixers and measures to prevent its negative impact.*

*Keywords: hydrodynamic cavitation, erosion, cavitating impeller, member, cavitation type device.*

**Акуальність роботи.** Кавітація виявила себе перш за все в техніці як шкідливе явище. Значні руйнування робочих органів внаслідок кавітаційної ерозії значно обмежують застосування кавітації і обумовлюють розробку нових шляхів вирішення проблеми.

**Постановка проблеми.** Кавітація — явище розриву краплинної рідини під дією розтягувальних напруг, що виникають при створенні розрідження в обмеженій області рідини, у результаті якого утворюються порожнечі — каверни або кавітаційні пухирці, які заповнені парами рідини і розчиненими в ній газами. [3]

Гідродинамічна кавітація може виникати в потоці рідини, що має змінне поле тиску, а також поблизу і на поверхні тіл різної форми — у місцях найбільшого розрідження. Змінне поле тиску може створюватися різним образом: у результаті зміни швидкості потоку (у соплах лаваля) під впливом зміни форми тіла (виступи), внаслідок механічних впливів (пульсації потоку, вібрації тіл).

Кавітаційні апарати (КА), засновані на явищі гідродинамічної кавітації, являють собою ефективне змішувальне, активуюче, диспергуюче і гомогенізуюче устаткування нового покоління, здатне значно інтенсифікувати, прискорювати технологічні процеси в рідких середовищах, значно знижуючи при цьому втрати енергії і ресурсів.

КА мають наступні переваги: підвищення продуктивності, виробничої потужності за рахунок високої пропускної здатності, підвищення якості продуктів, завдяки високій дисперсності часток, істотного скорочення часу розшарування або, навпаки, підвищення стійкості роздягнула фаз, зниження питомих витрат енергії на обробку за рахунок локальної концентрації енергії в потоці, збільшення швидкості протікання і здійснення реакцій за рахунок збільшення міжфазних поверхонь, істотна економія емульгаціонних, стабілізаційних і компацидуючих добавок, тривалий термін служби через простоту, надійності конструкції і відсутності обертових частин, мінімум виробничих площ і універсальність застосування. [3]

Глобально існує два механізма, які мають руйнівний вплив на тіла в зоні розвиненої кавітації: механізм утворення кумулятивної струї по Корнфельду-Суворову внаслідок несиметричного схлопуваня кавітаційної мікробульбашки поблизу стінки або обтічної поверхні, яка зумовлює кавітаційну ерозію; механізм дії сферичних ударних хвиль, які виникають при симетричному схлопуванні бульбашок в «безмежній» рідині, за відсутності в рідині достатньо великих по розміру твердих домішок.

Як правило, ефекти, пов`язані з кавітацією, вкрай небажані в техніці (руйнування робочих органів насосів, гідротурбін, корабельних гвинтів; вібрація обладнання; зношення трубопроводів і гідроапаратури ібагато іншого).

Основною проблемою в кавітації є ерозія. Високі швидкозмінні тиски і теплові ударні хвилі спричиняють в матеріалі поблизу бульбашки, що сти-

[1] Мартинцев В.С., аспірант КНУБА.