

УДК 691.541

**Н. С. Шелихов, Р. З. Рахимов, Р. Р. Сагдиев,
О. В. Стоянов**

ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ ИЗВЕСТЬ И РОМАНЦЕМЕНТ НА МАГНЕЗИАЛЬНОМ СЫРЬЕ. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОБЖИГА НА ПРОЧНОСТЬ ВЯЖУЩИХ

Ключевые слова: обжиг, гидравлическая известь, романцемент, прочность.

Представлены результаты влияния температуры и длительности обжига магнезильного сырья при получении гидравлической извести и романцемента на прочность вяжущих. Показана возможность получать вяжущие с прочностными показателями, превышающими известные аналоги.

Key words: calcinations, hydraulic lime, romancement, strength.

The results of the influence of temperature and duration of calcinations of magnesia raw materials in the process of obtaining the hydraulic lime and romancement on the strength of the binders are presented. The ability to get binders with strength, exceeding the rates of known analogues is shown.

Введение

Сущность переработки карбонатного сырья для получения низкообжиговых гидравлических вяжущих состоит в создании условий для синтеза веществ, способных к гидравлическому твердению, то есть образованию при гидратации водостойких соединений. Основной технологической операцией при этом является обжиг сырья в интервале температур 800-1100° С. Известно, что в этом интервале температур протекают твердофазовые реакции между СаО и SiO₂, СаО и Al₂O₃, СаО и Fe₂O₃.

Параметры обжига сырья создают среду, в которой формируется качественный и количественный состав гидравлически активных минералов обуславливающий прочностные свойства вяжущих.

Цель работы: установить влияние температуры и длительности обжига карбонатно-глинистого доломитизированного сырья на прочностные свойства низкообжиговых гидравлических вяжущих - гидравлической извести и романцемента.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовались карбонатно-глинистые смеси из доломита Матюшенского месторождения РТ и глины Кошачковского месторождения РТ.

Карбонатно-глинистые смеси были составлены в соответствии с коэффициентом насыщения (КН) от 0,7 до 1,7. Сырье обжигалось в виде муки в пробе массой 1кг в лабораторной муфельной печи марки МП-2У с автоматическим регулятором температуры и времени обжига.

Сырьевые смеси обжигались в широком температурно-временном интервале. Температуры и длительность обжига лабораторных проб представлены в табл. 1.

Результаты и обсуждение

Ранее [1] было установлено, что режим обжига 900°С х5 часов обеспечивает полный набор гидравлически активных минералов, однако для выяв-

ления основных закономерностей обжига необходимы статистические методы.

С этой целью был использован метод математического планирования эксперимента.

Определение оптимальных параметров режима обжига проводилось на следующих составах (табл. 1).

Таблица 1 - Составы сырьевых смесей

№	КН	д : г*	Содержание, %		Модуль основ.
			доломит	глина	
1	0,70	2,5	71,6	28,4	1,30
2	0,80	2,8	73,9	26,1	1,42
3	0,90	3,1	75,9	24,1	1,54
4	1,0	3,6	78,2	21,8	1,70
5	1,3	4,6	82,2	17,8	2,03
6	1,5	5,8	85,3	14,7	2,38
7	1,7	6,4	86,6	13,4	2,55

*д – доломит; г – глина

Составы рассчитаны по КН и представляют собой муку с удельной поверхностью S_{уд}=250 м²/кг.

В качестве переменных факторов приняты:

X₁ - коэффициент насыщения, КН;

X₂ – температура обжига;

X₃ - продолжительность обжига, час.

Задача разбита на две: для романцемента; для гидравлической извести.

Границы области изменений факторов определялись на основании проведенных исследований и технических возможностей решения задачи.

Кодированные и натуральные переменные факторы представлены в табл.2.

Таблица 2 - Кодированные и натуральные переменные факторы

Первый фактор	Второй фактор	Третий фактор
X_1 КН	X_2 температура	X_3 выдержка
основное значение	основное значение	основное значение
X_{10} 0,8; 1,3*	X_{20} 850	X_{30} 210
интервал варьирования	интервал варьирования	интервал варьирования
ΔX_1 0,1; 0,4*	ΔX_2 100	ΔX_3 90

*/ для гидравлической извести

В качестве параметра оптимизации (функция отклика) принят Y - предел прочности при сжатии вяжущих в возрасте 28 суток, МПа.

Рассчитанные коэффициенты уравнения регрессии для романцеента представлены в таблице 3. Уравнение представлено в виде полинома второй степени (1). Присутствует эффект взаимодействия.

Таблица 3 - Коэффициенты уравнения регрессии для романцеента

B_0	B_1	B_2	B_3	B_{12}
-504,47	409,459	0,7416	0,1782	-0,01785
B_{13}	B_{23}	B_{11}	B_{22}	B_{33}
0,00926	-3E-05	-240,98	-0,0004	-0,0003

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 + B_{12}X_1X_2 + B_{13}X_1X_3 + B_{23}X_2X_3 + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{33}X_3^2 \quad (1)$$

Оценка статистических характеристик показала, что уравнение адекватно.

Рассчитанные коэффициенты уравнения регрессии для гидравлической извести представлены в таблице 4. Уравнение регрессии представлено в виде полинома второй степени (2). Присутствует эффект взаимодействия.

Таблица 4 - Коэффициенты уравнения регрессии для гидравлической извести

B_0	B_1	B_2	B_3	B_{12}
-210,55	27,212	0,4089	0,19555	0,023214
B_{13}	B_{23}	B_{11}	B_{22}	B_{33}
0,0179	0,0001	3,0862	0,00019	0,0001

$$Y = -B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3 - B_{12}X_1X_2 - B_{13}X_1X_3 - B_{23}X_2X_3 - B_{11}X_1^2 - B_{22}X_2^2 - B_{33}X_3^2 \quad (2)$$

Оценка статистических характеристик показала, что уравнение адекватно

Приведем графическую интерпретацию результатов экспериментов и расчетов.

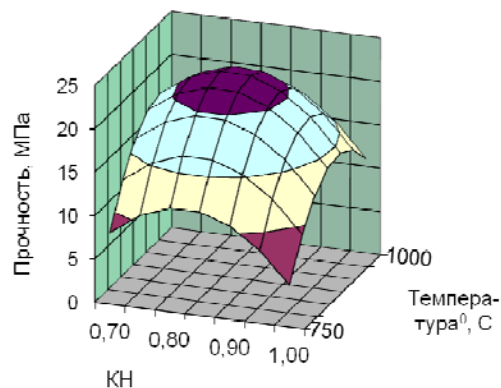


Рис. 1 - Зависимость прочности романцеента от температуры и коэффициента насыщения. Длительность обжига 240 минут

На рисунке 1. представлен двухпараметрический объемный график зависимости прочности вяжущего от температуры обжига и от состава смеси, характеризуемой коэффициентом насыщения КН.

График в виде выпуклой поверхности с двухосным перегибом по области температур 850-950°C и КН=0,8. Для определения точки максимума используем линии равных уровней (рис.2). Точка максимума прочности со значением 22 МПа с координатами - температура 900°C; КН=0,82.

Область максимума соответствует составам романцеента. По направлениям от точки максимума прочность монотонно снижается.

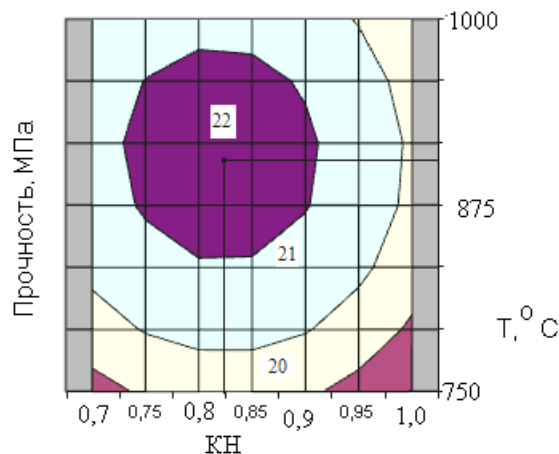


Рис. 2 - Линии равных уровней прочности романцеента

Для гидравлической извести объемный график не имеет области максимума (рис 3).

Перегиб присутствует только по одному направлению, по направлению изменения температуры коэффициента насыщения КН. По существу, поверхность для гидравлической извести является продолжением поверхности романцеента от сечения с КН=0,9 в большую сторону.

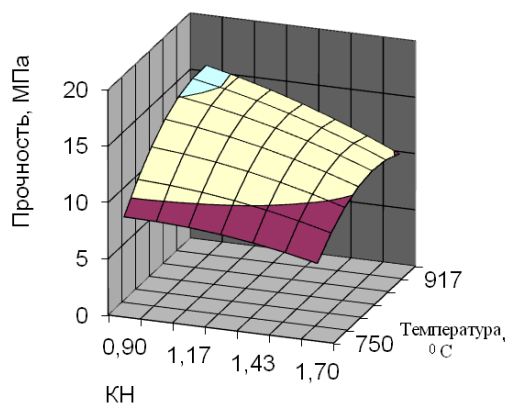


Рис. 3 - Зависимость прочности гидравлической извести от температуры и коэффициента насыщения. Длительность обжига 240 минут

Линии равных уровней (рис.4) показывают направление к максимуму, находящемуся в области романцемента.

Объемная картина дает общее представление о характере протекающего процесса, процесса обжига. Детали процесса можно установить анализом плоских графиков с одним изменяемым параметром

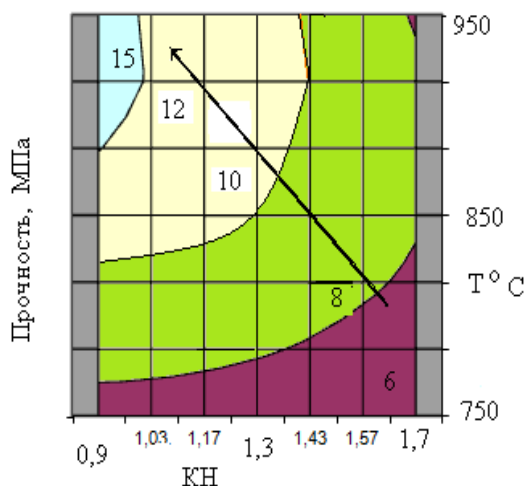


Рис. 4 - Линии равных уровней прочности гидравлической извести. Длительность обжига 240 минут

Характер изменения прочности по оси температур представлен графиками на рисунках 5 и 6.

На графиках показаны зависимости, являющиеся сечением объемных фигур на рисунках 1 и 3 плоскостями по фиксированным коэффициентам насыщения (КН=0,7; КН=0,8; КН=1; КН=1,3; КН=1,7)

Зависимости на рисунке 5 характеризуют романцемент, а на рисунке 6 – гидравлическую известь. Кривые изменения свойств вяжущих, как для романцемента, так и для гидравлической извести, имеют максимум в интервале температур 850-950⁰С. Очевидно, это оптимальные значения температур.

При дальнейшем повышении температуры, выше 950⁰С, прочность вяжущих начинает снижаться. На взгляд авторов это происходит по двум причинам.

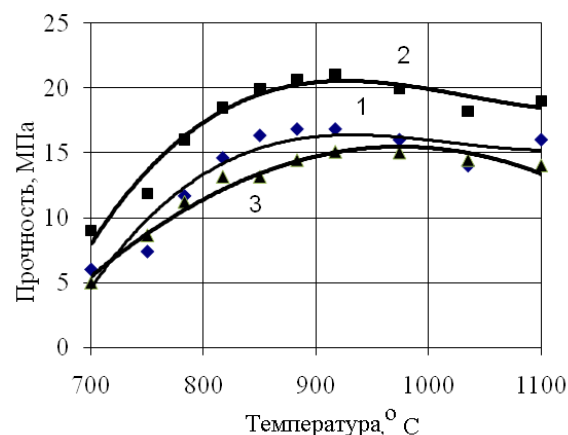


Рис. 5 - Зависимость прочности от температуры обжига сырья и КН. Выдержка 4 часа: 1 – КН=0,7; 2 – КН=0,8; 3 – КН=1

Первая – поскольку одним из компонентов вяжущего[2] является MgO (до 23%), который при высоких температурах кристаллизуется в высокотемпературную, малоактивную форму - минерал «периклаз», происходит снижение прочности. Кроме того, в дальнейшем «периклаз» оказывает негативное воздействие на структуру твердеющего вяжущего.

Вторая – основной гидравлически активной фазой вяжущего является белит ($2CaO \cdot SiO_2$), образующийся в интервале температур 750-950⁰С в количестве до 30%. При повышении температуры обжига (1000⁰С и более) активность белита падает, вследствие роста зерен и увеличения степени их кристалличности, что тоже способствует снижению прочности.

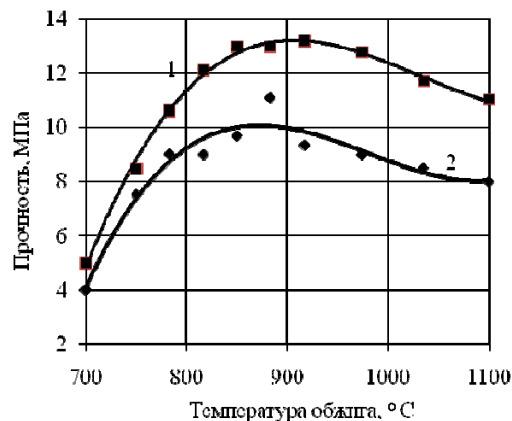


Рис. 6 - Зависимость прочности от температуры обжига сырья и КН. Выдержка 4 часа: 1 – КН=1,3; 2 – КН=1,7

Падение прочности при повышении температуры обжига у гидравлической извести больше, чем у романцемента. Это связано с относительным содержанием белитовой фазы, которая больше у романцемента (до 40% в настоящем исследовании) и вследствие этого, при прочих равных условиях, больше сохраняется при повышении температуры, по сравнению с гидравлической известью.

Временной фактор процесса обжига влияет на прочность подобно температуре. Объемный график на рис. 7, построенный для романцемента по двум параметрам - КН и длительности обжига, представляет поверхность с максимумом. Максимум с координатами 240 минут и КН=0,8. Значение максимума прочности - 22 МПа такое же, как и на графике, рис.1.

Для гидравлической извести объемный график не имеет области максимума (рис 8). Перегиб присутствует только по одному направлению - изотермической выдержки (240 мин). Объясняется это следующим.

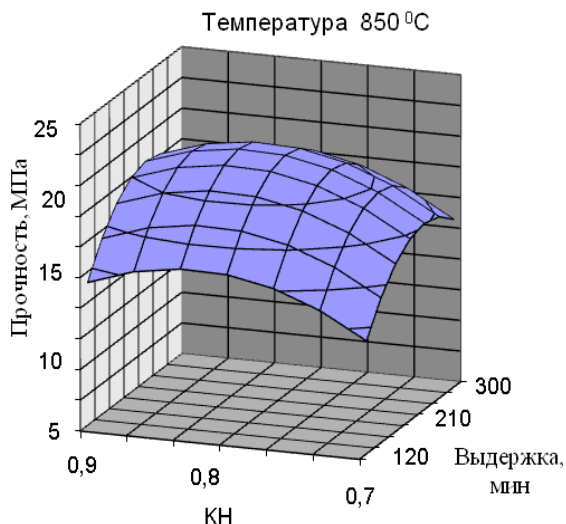


Рис. 7 - Зависимость прочности романцемента от КН и длительности обжига сырья

И романцемент, и гидравлическая известь - производные одной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Если в области романцемент (КН=0,7 – 1,3), в зависимости от температуры и длительности обжига в результате твердофазовых реакций достигаются определенные сочетания между оксидами при температурах 800-950 °C, приводящие к образованию максимального количества гидравлических минералов, например C_2S - 30,8%, и экстремальным значениям прочности (выпуклость поверхности), то в области гидравлической извести (КН $\geq$ 1,3) поверхностные экстремумы нивелируются большим содержанием CaO (18-29%), не обладающим гидравлической активностью.

На рис. 9 и 10 представлена детализировка поверхностей по температуре и длительности обжига

Кривые изменения прочности вяжущих имеют максимум в интервале длительности обжига от 200 до 300 минут. Очевидно, это оптимальные временные значения.

При дальнейшем увеличении длительности обжига прочность вяжущих начинает снижаться. Объяснение приводилось выше.

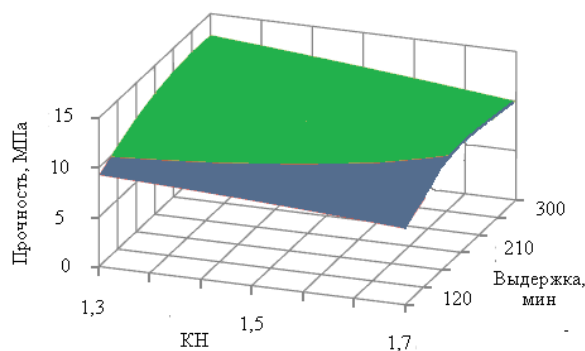


Рис. 8 - Зависимость прочности гидравлической извести от КН и длительности обжига сырья. Температура обжига 850 °C

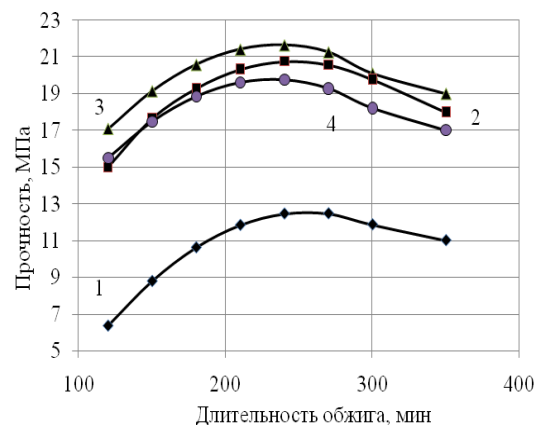


Рис. 9 - Зависимость прочности от температуры и длительности обжига сырья. КН=0,8 (романцемент): 1-750 °C; 2 - 850 °C; 3- 950 °C; 4 - 1000 °C

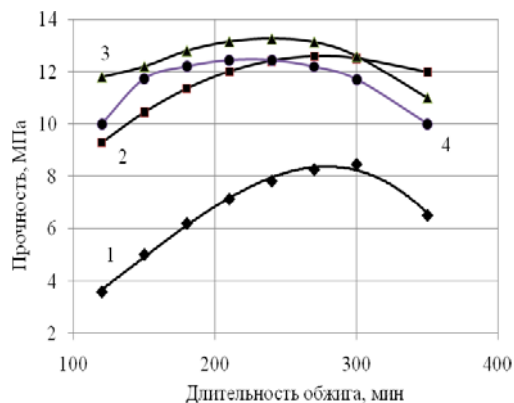


Рис. 10 - Зависимость прочности от температуры и длительности обжига сырья. КН=1,3 (гидравлическая известь): 1 - 750 °C; 2 - 850 °C; 3 - 950 °C; 4 - 1000 °C

Рассматривая температуры процесса обжига, следует отметить, что обжиг при температуре 750 °C не рационален и используется в работе только для установления закономерностей. На рис.8 и 9 имеется довольно значительный прочностной промежуток между кривой изменения прочности при температуре 750 °C и другими кривыми. Причем последние очень близки друг к другу, что свидетельствует об одинаковом характере процесса обжига для кри-

вых 2, 3, 4 с температурой обжига – 850 °С; 950 °С и 1000 °С

Выводы

Таким образом, анализ установленных зависимостей прочности вяжущих от температуры, длительности обжига и коэффициента насыщения позволяет определить параметры оптимального режима обжига. Они следующие:

- температура обжига 850 – 950 °С;
- изотермическая выдержка 200 – 300 мин;
- сырье в виде муки с удельной поверхностью $S_{уд}=250 \text{ м}^2/\text{кг}$ при КН=0,8 для романцемент и КН=1,3 для гидравлической извести.

Прочность романцемент – 22 МПа.

Прочность гидравлической извести – 13 МПа.

Литература

1. Шелихов Н.С., Сагдиев Р.Р., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Романцемент низкотемпературного обжига // Вестник Казанского технологического университета, 2013, т.16, №19, с.62-66.
2. Шелихов Н.С., Рахимов Р.З., Сагдиев Р.Р., Стоянов О.В. Гидравлическая известь и романцемент на магниальном сырье. Влияние температуры и длительности обжига на активность MgO // Вестник Казанского технологического университета, 2014, т.17, №2. - С. 119-123.

© **Н. С. Шелихов** – канд. техн. наук проф. КГАСУ; **Р. З. Рахимов** – д-р техн. наук проф. зав. каф. КГАСУ; **Р. Р. Сагдиев** – ассистент КГАСУ; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.

© **N. S. Shelikhov** – candidate of technical sciences, professor of Kazan State University of Architecture and Engineering (KSUAE); **R. Z. Rakhimov** – doctor of technical sciences, professor of KSUAE; **P. P. Sagdeev** - post-graduate student of KSUAE; **O. V. Stoyanov** – doctor of technical sciences, professor, Department of technology of plastic materials KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.