

МОДЕЛИРОВАНИЕ И АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МАГНИЕВЫХ СИЛИКАТОВ НА ПРОЦЕССЫ КЛИНКЕРООБРАЗОВАНИЯ

Р

Т.М.Худякова, Б.Р.Исмаилов, Е.В.Гаспарян
ЮКГУ им. М.Ауезова, г. Шымкент

Известно [1], что на вяжущие свойства оксидных соединений влияет величина их электроотрицательности, рассчитанная по методу Сандерсена [2]. В нормальных условиях вяжущие свойства присущи оксидным соединениям, у которых $\text{ЭО}_{\text{от}}=0,53-0,78$. Нами рассчитана электроотрицательность щелочных магниевых силикатов как среднее геометрическое электроотрицательности элементов, из которых состоит соединение. Относительная электроотрицательность соединений ($\text{ЭО}_{\text{от}}$) получается делением $\text{ЭО}_{\text{от}}$ соединений на $\text{ЭО}_{\text{от}}$ воды, равную 4,04. Полученные по методу Сандерсена [2] значения относительной электроотрицательности 0,625 - для натриевого щелочного магниевых силиката и 0,610 - для калиевого, предопределило наличие у них вяжущих свойств, что было подтверждено и экспериментально. Щелочные магниевые силикаты обладают четко выраженными вяжущими свойствами.

С научной и практической точки зрения интерес представляет выяснение влияния введения добавок щелочных магниевых силикатов в сырьевые шихты на процессы клинкерообразования, а также определение оптимального соотношения щелочных магниевых силикатов в клинкере.

Синтезированные в лабораторных условиях щелочные магниевые силикаты вводились в сырьевую смесь рядового портландцемента из расчета 3, 5, 7 и 10% от массы сырьевой шихты.

Сырьевые смеси тщательно гомогенизировались, затем из приготовленных смесей отпрессовывались таблетки диаметром 20 мм и высотой 15-20 мм под давлением 40МПа. Отформованные таблетки обжигались в печи с карборундовыми нагревателями. Для выяснения кинетики усвоения оксида кальция в зависимости от количества добавки проводились промежуточные обжиги при температурах 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1450°C с выдержкой 15 минут при конечной температуре обжига. Каждая из смесей обжигалась отдельно друг от друга. Обожженные образцы подвергались резкому охлаждению на воздухе. Содержание свободного оксида кальция определяли этилово-глицератным методом.

Используя метод проективной метрики [3] и метод наименьших квадратов [4], рассчитывали по формулам содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ в спеках при всех температурах обжига сырьевой смеси для рядового цемента и сравнивали с экспериментальными данными (таблица 1). Интерполяция произведена по формулам неевклидовой (проективной) метрики, где в данном случае доминирующей функцией является гиперболический тангенс [3].

Сравнивая данные первой и второй строк каждого состава, можно заметить, что отклонения незначительные и с допустимой точностью по приведенным формулам можно рассчитать процентное содержание $\text{CaO}_{\text{св}}$ при любой температуре обжига. Из результатов таблицы 1 видно, что добавка как натриевых, так и калиевых щелочно-магниевых силикатов в смеси вызывает интенсивное усвоение оксида кальция в интервале температур 1000-1300°C. В клинкере без добавок усвоение оксида кальция начинается при 1000°C, замедляется в интервале температур от 1100°C до 1200°C, далее усвоение происходит активнее и заканчивается при температуре 1400°C. Введение натрий-магниевых силикатов вызывает резкое увеличение количества связанного оксида кальция в интервале температур 1000-1300°C. Необходимо отметить, что усвоение оксида кальция происходит интенсивнее в смесях с добавкой 3% как калиевых, так и натриевых магниевых силикатов.

Экспериментальные данные при различных процентных соотношениях добавок обработаны двумя методами: проективной метрики (метод 1) и наименьших квадратов (метод 2). Суммарная абсолютная погрешность метода 2, выраженная как среднеквадратичное отклонение расчетных и экспериментальных значений, значительно меньше метода 1 (таблица 2). Это объясняется тем, что зависимость содержания оксида кальция от температуры, в основном,

имеет параболический характер. Составлена программа на языке Турбопаскаль, с помощью которой рассчитаны коэффициенты параболической функции и ее погрешность (таблица 2).

Проведенный систематический численный эксперимент с сопоставлением результатов с экспериментальными данными показал, что модели (таблица 1) в виде зависимости An от Tn достаточно точно, с погрешностью менее 5%, описывают влияние добавок на содержание $CaO_{св}$. Анализ дифрактограмм позволил установить, что введение щелочных магниевых силикатов в сырьевую шихту приводит к заметному изменению фазового состава клинкера. Дифрактограммы отличаются друг от друга по относительной интенсивности дифракционных отражений, что определяет характер кристаллизации клинкерных минералов.

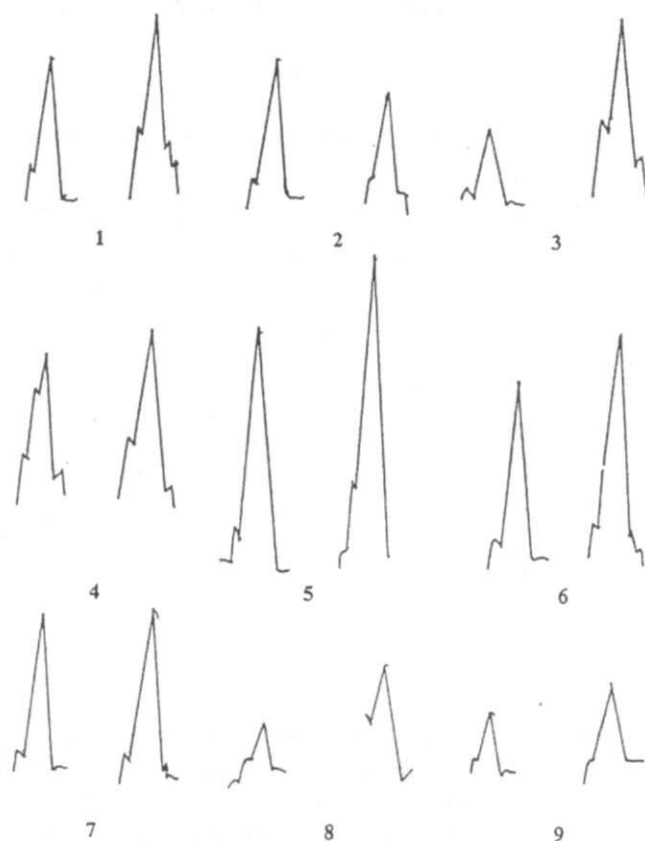
Таблица 1 - Содержание оксида кальция ($CaO_{св}$) в продуктах обжига в зависимости от количества добавки щелочных магниевых силикатов в сырьевой смеси

Количество добавок, %	Содержание $CaO_{св}$, % при температуре обжига, °C					
	1000	1100	1200	1300	1400	1450
Рядовая смесь без добавок:						
Экспериментальные данные	35,0	24,6	12,8	4,1	0,0	
Расчетные данные	34,0	27,6	14,8	4,5	0,04	
Формула интерполяции	$An=17,5+19,0th(8,68-0,000735Tn)$					
Добавка 3% $Na_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$						
Экспериментальные данные	18,5	16,0	10,36	3,89	0,0	
Расчетные данные	18,5	15,9	10,36	3,89	0,04	
Формула интерполяции	$An=8,85+10,9th(7,69-0,00635Tn)$					
Добавка 5% $Na_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$						
Экспериментальные данные	30,68	24,35	12,06	3,39	0	
Расчетные данные	30,68	24,3	13,16	3,9	0,01	
Формула интерполяции	$An=16,0+17,64th(7,955-0,00676Tn)$					
Добавка 7% $Na_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$						
Экспериментальные данные	33,28	21,52	13,51	10,5	0,4	
Расчетные данные	33,24	24,9	13,84	4,84	0,08	
Формула интерполяции	$An=18,5+21,5th(6,14-0,0053Tn)$					
Добавка 10% $Na_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$						
Экспериментальные данные	31,86	25,4	20,09	4,8	0,2	
Расчетные данные	33,8	25,4	14,1	5,0	0,21	
Формула интерполяции	$An=18,94+21,8th(6,137-0,005Tn)$					
Добавка 3% $K_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$						
Экспериментальные данные	28,3	24,2	13,5	2,95	0,0	
Расчетные данные	29,92	24,66	12,48	2,95	0,0	
Формула интерполяции	$An=15,35+16,1th(9,9-0,0084Tn)$					
Добавка 5% $K_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$						
Экспериментальные данные	35,8	30,5	25,4	5,2	0,0	
Расчетные данные	35,7	30,35	19,4	7,2	0,03	
Формула интерполяции	$An=17,3+21,3th(7,467-0,00614Tn)$					
Добавка 7% $K_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$						
Экспериментальные данные	32,52	20,0	12,4	2,25	0,0	
Расчетные данные	32,5	23,0	12,4	4,46	0,06	
Формула интерполяции	$An=20,04+23,4th(5,255-0,00466Tn)$					
Добавка 10% $K_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$						
Экспериментальные данные	30,91	19,84	15,36	6,62	0,0	
Расчетные данные	30,9	23,8	14,0	5,2	0,003	
Формула интерполяции	$An=25,8+16,2th(2,87-0,00277Tn)$					

Таблица 2 – Суммарная абсолютная погрешность методов 1 и 2, используемых для определения $\text{CaO}_{\text{св}}$ в спеках с различным содержанием щелочных магниевых силикатов

Суммарная абсолютная погрешность, %	Количество введенных добавок								
	0	3%	5%	7%	10%	3%	5%	7%	10%
	$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$					$\text{K}_2\text{O}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$			
Погрешность функции проективной метрики	0,76	0,4	0,759	1,79	1,37	1,381	1,26	0,75	0,90
Погрешность параболической функции	0,36	0,36	0,36	0,75	1,07	0,898	1,43	0,47	0,49

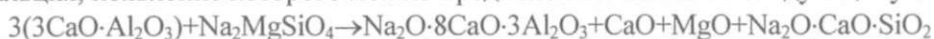
На дифрактограммах клинкеров без добавок идентифицируются четкие дифракционные максимумы, принадлежащие основным клинкерным минералам. С введением добавок щелочных магниевых силикатов, как натриевых, так и калиевых, происходит изменение этих максимумов. Дифракционное отражение $d/n=1,761 \text{ \AA}$, принадлежащее алиту, изменяется, что свидетельствует о переходе алита из тригональной в моноклинную форму (рисунок 1).



1 – клинкер без добавок; 2 – с 3% $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$; 3 – с 5% $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$; 4 – с 7% $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$; 5 – с 10% $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$; 6 – с 3% K_2MgSiO_4 ; 7 – с 5% K_2MgSiO_4 ; 8 – с 7% K_2MgSiO_4 ; 9 – с 10% K_2MgSiO_4 .

Рисунок 1 – Характеристическое отражение алита на дифрактограммах клинкеров как без добавок, так и с добавками щелочных магниевых силикатов в области $51-52^\circ\theta$ и $28-30^\circ\theta$

Введение $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ влияет на перераспределение интенсивностей максимумов рентгеновского отражения от семейства плоских сеток C_3S , C_3A и C_2S в области углов 33-35-2 θ с преобладанием линий C_3S при 10%-ной добавке $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$. Вместе с тем, отмечается повышение интенсивности линии 2,40 и появляется линия 1,69 \AA . Все это свидетельствует о выделении оксида кальция, появление которого можно предположить согласно следующему взаимодействию:



Авторы [5] установили, что добавление натриевого щелочного магниевого силиката в C_3A в два раза увеличивает количество несвязанного оксида кальция. Появляется натриево-кальциевый алюминат и оксид магния. Выделение периклаза может быть следствием разложения натриевого щелочного магниевого силиката, который отличается меньшей устойчивостью, чем калиевый, при температуре обжига.

Замена натриймагниевого силиката на калиевый до 5% не меняет ситуацию (оптимальная добавка в отношении C_3S снижается и создаются благоприятные условия для выделения калиевой шпинели - $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d/n=2,72\text{c}$; 1,818 cp ; 1,567 c). На всех дифрактограммах идентифицируется калиевый щелочной магниевого силикат в различных количествах. Периклаза на дифрактограммах не обнаружено, отмечается образование α' - C_2S и α - C_2S .

Результаты физико-механических испытаний образцов, полученных из синтезированных цементов, приведены в таблице 3.

Результаты физико-механических испытаний показали, что оптимальное количество вносимой в сырьевую смесь добавки составляет 3; 5% как калиевых, так и натриевых магневых силикатов. Прочность таких клинкеров в возрасте 7 и 28 суток превосходит прочность бездобавочных клинкеров.

Таблица 3 - Прочность синтезированных цементов с добавкой различного количества щелочных магневых силикатов

Добавки к сырьевой смеси		Предел прочности при сжатии, $R_{\text{сж}}$, МПа, в возрасте,			Предел прочности при изгибе, $R_{\text{из}}$, МПа, в возрасте, сутки		
вид добавки	количество добавки, %	3	7	28	3	7	28
Рядовой клинкер без добавки	-	16,0	32,0	44,0	2,0	4,12	4,72
$\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$	3	10,9	36,7	49,0	2,83	4,3	4,95
	5	10,97	36,91	49,8	2,9	4,41	5,02
	7	9,6	31,1	43,1	2,1	4,02	4,51
	10	8,1	28,3	34,8	1,91	3,2	4,02
K_2MgSiO_4	3	12,5	38,3	52,0	3,0	4,86	5,63
	5	10,92	23,9	44,3	2,6	4,08	4,48
	7	8,7	22,0	40,1	1,9	3,41	4,12
	10	8,1	20,3	31,5	1,7	3,15	3,63

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что:

- при введении в сырьевую смесь щелочных магневых силикатов в количестве 3, 5, 7 и 10% процессы клинкерообразования полностью заканчиваются при температурах 1350-1400 $^{\circ}\text{C}$, что на 50-100 $^{\circ}\text{C}$ ниже обычной температуры образования портландцементного клинкера;
- щелочные магневые силикаты в различных количествах идентифицируются на всех дифрактограммах, периклаза на дифрактограммах не обнаружено, отмечается образование α' - C_2S ;
- для исследования процессов клинкерообразования целесообразно использование метода проективной метрики и метода наименьших квадратов;
- оптимальное количество щелочных магневых силикатов, введенных в сырьевую

смесь, повышающее прочность цементов в возрасте 7 и 28 суток, по сравнению с бездобавочным составляет 3-5%.

Литература

- 1 Федоров Н.Ф., Гаврилов А.П., Загарова С.А. Закономерности проявления вяжущих свойств оксидными соединениями в сочетании с водой //Цемент.- 1972. -№5. - С.11-13.
- 2 Sanderson R.J., Chem. educat. - 1960.-№37.
- 3 Худякова Г.М., Гончаров К.В., Гаспарян Н.В., Вернер В.Ф. Исследование процесса клинкерообразования с использованием метода проективной метрики //Наука и образование Южного Казахстана.- 2003. -№35.-С.181-184.
- 4 Исмаилов Б.Р. Моделирование многоступенчатого взаимодействия газа и жидкости.-Алматы: Наука, 2002.-103с.
- 5 Лугинина И.Г., Мирошниченко Н.В. Взаимодействие щелочно-магниевого силиката при нагревании //Цемент. -1980. - №11.-С.11-13.

Қорытынды

Шикізат қоспасына 3-10% магний силикаттардың сілтілерінің әсері зерттелді. Ғылыми зерттеу арқылы клинкер пайда болу температурасының төмендейтіні анықталды. Клинкер пайда болу процесстерін зерттеу үшін квадраттардың ең төменгі тәсілін пайдалану қажет.

Summary

The processes of clinker formation in raw mixtures with addi of 3-10% magnesium alkaline silicates are studied. As a result of researchs a possibility of decrease of clinker formation temperatures is detected. For studying of clinker formation processes it is necessary to use a method of least values in second pouer.