

Г.М. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
В.В. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук, ст. викл., НУЦЗУ, Харків,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, докторант, НТУ «ХП»,
С.З. ЗЕЛЕНЦОВ, пров. інженер, НТУ «ХП»,
З.І. ТКАЧОВА, наук. співроб., НТУ «ХП»,

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ ЦЕМЕНТІВ, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

У статті наведено результати оптимізації кількісного складу корозійностійкого кальційбарієвого феросилікатного цементу. Оптимізація виконувалась за допомогою симплекс-гатчастого методу планування експерименту. За результатами експериментальних даних розраховано коефіцієнти поліному, що виражають залежність границі міцності при стиску та при згині, а також коефіцієнтів сульфатостійкості та масового поглинання гама – випромінювання від кількісного співвідношення фаз $Ba_2Fe_2O_5$, Ba_2SiO_4 , $Ca_2Fe_2O_5$ і побудовано діаграми «склад – властивість» та проекції ліній однакового рівня для отриманих спеціальних цементів. Встановлено, що зі збільшенням вмісту в матеріалі оксиду барію збільшується водоцементне відношення, міцність цементу, зростають коефіцієнти сульфатостійкості та масового поглинання гама-випромінювання.

Ключові слова: міцність при стиску, міцність при згині, коефіцієнт сульфатостійкості, коефіцієнт масового поглинання γ -випромінювання, симплекс-гатчастий метод планування експерименту, рівняння регресії, діаграма «склад – властивість», оптимальний склад.

Проведені теоретичні та експериментальні дослідження чотирикомпонентної системи $CaO - BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$ дозволили провести її тетраедрацію та виявити оптимальні області отримання барійвмісних цементів нового класу з високими експлуатаційними властивостями на основі композицій досліджуваної системи [1 – 3]. Вибір оптимальної області системи ґрунтувався на тому, що для одержання високоміцних цементів з високою корозійною стійкістю та високими захисними властивостями від іонізуючого випромінювання в неї повинні входити гідравлічно активні співіснуючі фази з високими коефіцієнтами сульфатостійкості та масового поглинання гама – випромінювання (чим більший вміст оксиду барію у сполуці, тим вищі дані коефіцієнти).

У зв'язку з необхідністю створення кальцій-барієвих феросилікатних цементів з високим ступенем корозійної стійкості, захистом від γ -випромі-

нювань та високою сульфатостійкістю було обрано переріз $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [4].

Сировинні суміші, які містять кальційвмісні відходи водоочищення ПАТ «Концерн Стирол» і ПАТ «Сєвєродонецьке об'єднання Азот»; барійвмісні відходи виробництва амінокапронової кислоти заводу «Хімреактиви» НТК «Інститут монокристалів» НАНУ; залізовмісний шлам ПАТ «Арселор-Міттал Кривий Ріг»; кремнійвмісні відходи виробництва помельних тіл ПрАТ «Слов'янський крейдовапняковий завод» випалювались за температури 1100 – 1200 °С в залежності від фазового складу; ізотермічна витримка при максимальній температурі склала 3 год.

Дослідження фізико-механічних властивостей зразків проводились за методикою малих зразків М.І. Стрелкова [5], сульфатостійкість визначалась за методом Кінда В.В. [5], коефіцієнт масового поглинання гама – випромінювання визначався за формулою, наведеною у [6].

Для отримання безвипального матеріалу високої міцності та корозійної стійкості було проведено вибір оптимального співвідношення фаз у готовому продукті.

Оптимізація кількісного співвідношення фаз у готовому матеріалі виконувалась за допомогою симплекс – гратчастого методу планування експерименту [7].

Для опису залежності властивостей безвипального матеріалу від кількісного співвідношення фаз використовували поліном неповного третього порядку:

$$Y = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3.$$

Матриця планування експерименту наведена у таблиці.

За результатами експериментальних даних розраховано коефіцієнти поліному, що виражають залежність границі міцності при стиску та при згині, а також коефіцієнтів сульфатостійкості та масового поглинання гама – випромінювання від кількісного співвідношення фаз, які мають вигляд:

$$Y_{\sigma \text{ стиск}} = 37,8 \cdot x_1 + 34 \cdot x_2 + 22 \cdot x_3 + 65,6 \cdot x_1x_2 + 86,4 \cdot x_1x_3 + 96 \cdot x_2x_3 + 2,1 \cdot x_1x_2x_3$$

$$Y_{\sigma \text{ згин}} = 5,3 \cdot x_1 + 4,9 \cdot x_2 + 4,6 \cdot x_3 + 3,2 \cdot x_1x_2 + 3,4 \cdot x_1x_3 + 4,6 \cdot x_2x_3 + 16,8 \cdot x_1x_2x_3$$

$$Y_{\mu} = 276 \cdot x_1 + 291 \cdot x_2 + 188 \cdot x_3 - 2 \cdot x_1x_2 - 4 \cdot x_1x_3 - 2 \cdot x_2x_3 - 102 \cdot x_1x_2x_3$$

$$Y_{Kc} = 1,3 \cdot x_1 + 1,15 \cdot x_2 + 1,1 \cdot x_3 - 0,1 \cdot x_1 x_2 + 0,42 \cdot x_2 x_3 + 2,46 \cdot x_1 x_2 x_3$$

де x_1, x_2, x_3 – відносний вміст фаз відповідно $Ba_2SiO_4, Ba_2Fe_2O_5, Ca_2Fe_2O_5$

Таблиця – Матриця планування експерименту

Коефіцієнти полінома	Позначення та фізичний зміст факторів						
	Фази			Експериментальні дані*			
	Ba_2SiO_4	$Ba_2Fe_2O_5$	$Ca_2Fe_2O_5$	$Y_{\sigma \text{ стиск}}$	$Y_{\sigma \text{ згин}}$	Y_{μ}	Y_{Kc}
η_1	1	0	0	37,80	5,30	276,00	1,30
η_2	0	1	0	34,00	4,90	291,00	1,15
η_3	0	0	1	22,00	4,60	188,00	1,10
η_{12}	0,5	0,5	0	52,30	5,90	283,00	1,20
η_{13}	0,5	0	0,5	51,50	5,80	231,00	1,20
η_{23}	0	0,5	0,5	52,00	5,90	239,00	1,23
η_{123}	0,33	0,33	0,33	58,90	6,80	247,00	1,31
Контрольна точка	0,3	0,4	0,3	58,78	6,78	251,08	1,307

*Примітка: $Y_{\sigma \text{ стиск}}$ – границя міцності при стиску, МПа; $Y_{\sigma \text{ згин}}$ – границя міцності на згин, МПа; Y_{μ} – коефіцієнт масового поглинання γ – випромінювання, $\text{см}^2/\text{г}$; Y_{Kc} – коефіцієнт сульфатостійкості

Адекватність рівняння перевірялась за допомогою критерію Ст'юдента та постановкою додаткових контрольних експериментів. Рівняння регресії розраховувалось за допомогою створеної в Microsoft Excel програми з шагом варіювання 10 мас. %.

За результатами виконаних розрахунків та математичної обробки експерименту у програмі TRIANGLE V.1.0 побудовано діаграми «склад – властивість» та проекції ліній однакового рівня для границі міцності при стиску та при згині, а також коефіцієнтів масового поглинання та сульфатостійкості отриманих спеціальних цементів (рис. 1 – 4).

За результатами розрахунків обрано оптимальний склад корозійностійких високоміцних цементів з вмістом $Ba_2Fe_2O_5 : Ba_2SiO_4 : Ca_2Fe_2O_5 = 2 : 1 : 2$, який характеризується значною гідравлічною міцністю (границя міцності при стиску – 58,7 МПа; границя міцності при згині – 6,75 МПа) та корозійною стійкістю (коефіцієнт масового поглинання γ -випромінювання – 251,09 $\text{см}^2/\text{г}$; коефіцієнт сульфатостійкості – 1,3), що можна пояснити наявністю твердих розчинів внаслідок ізовалентного ізоморфізму катіонів Ca^{+} та Ba^{+} .

Дослідження фізико-механічних властивостей цементу оптималь-

ного складу проводилися відповідно до ГОСТ 310.1-96-310.4-96 і ДСТУ Б В. 2.7-86-99.

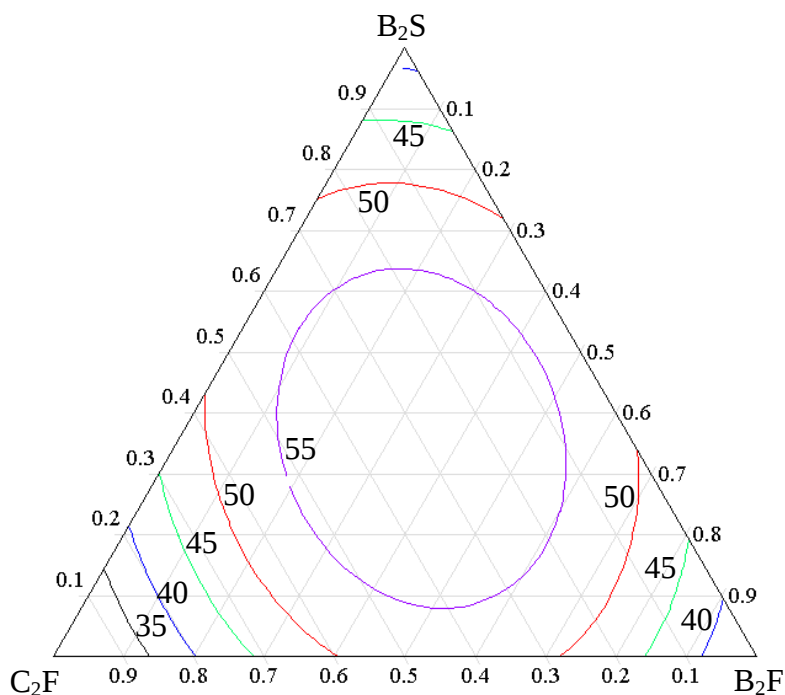


Рис. 1 – Діаграма «склад – міцність при стиску, МПа» спеціального цементу

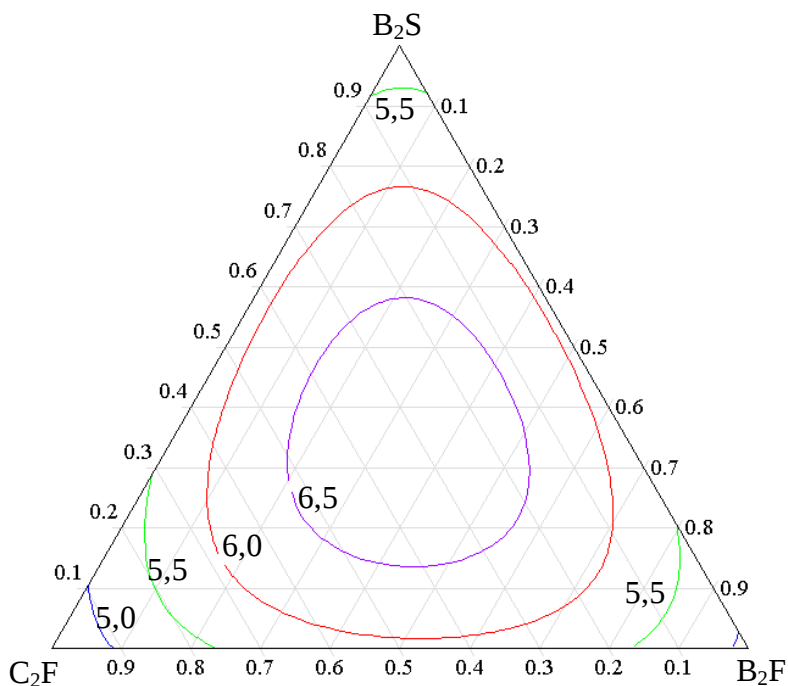


Рис. 2 – Діаграма «склад – міцність при згині, МПа» спеціального цементу

У результаті цих досліджень встановлено, що отриманий матеріал характеризується рівномірною зміною об'єму при твердненні; розплив цемент-

ного тіста при $V/C = 0,5$ для нього становить – 190 – 210 мм; водоцементне відношення – 0,17 – 0,38; терміни тужавіння: початок – 0 год. 15 хв – 3 год. 55 хв, кінець – 1 год. 30 хв – 4 год. 35 хв.; границя міцності при стиску у віці 28 доби – 27,4 – 58,9 МПа; границя міцності при згині – 5,2 – 6,8 МПа; коефіцієнти масового поглинання й сульфатостійкості 213 – 287 $\text{см}^2/\text{г}$ і 1,17 – 1,31 відповідно.

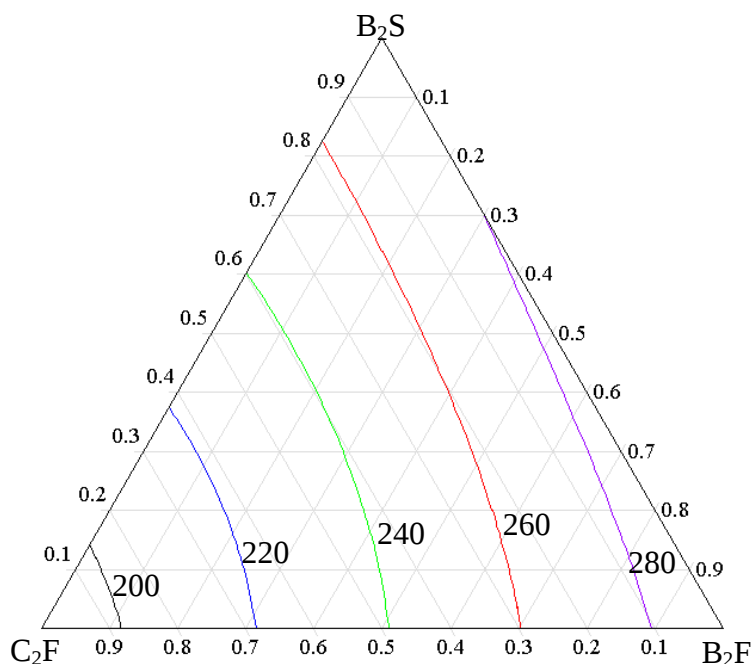


Рис. 3 – Діаграма «склад – коефіцієнт масового поглинання гамма-випромінювання, $\text{см}^2/\text{г}$ » спеціального цементу

Встановлено, що зі збільшенням вмісту в матеріалі оксиду барію збільшується водоцементне відношення, міцність цементу, зростає коефіцієнт масового поглинання і коефіцієнт сульфатостійкості.

Таким чином, отриманий корозійностійкий цемент на основі кальційвмісних відходів водоочищення ПАТ «Концерн Стирол» і ПАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот»; барійвмісних відходів виробництва амінокапронової кислоти заводу «Хіміреактиви» НТК «Інститут монокристалів» НАНУ; залізовмісного шламу ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»; кремнійвмісних відходів виробництва помельних тіл ПрАТ «Слов'янський крейдовапняковий завод» може бути використаний для розробки нових складів тампонажних розчинів для ізолювання «гарячих» нафтових і газових свердловин, крім того, за основними технічними характеристиками розроблений матеріал може рекомендуватись для виготовлення радіаційностійких бетонів з високим ступенем захисту від γ -випромінювань.

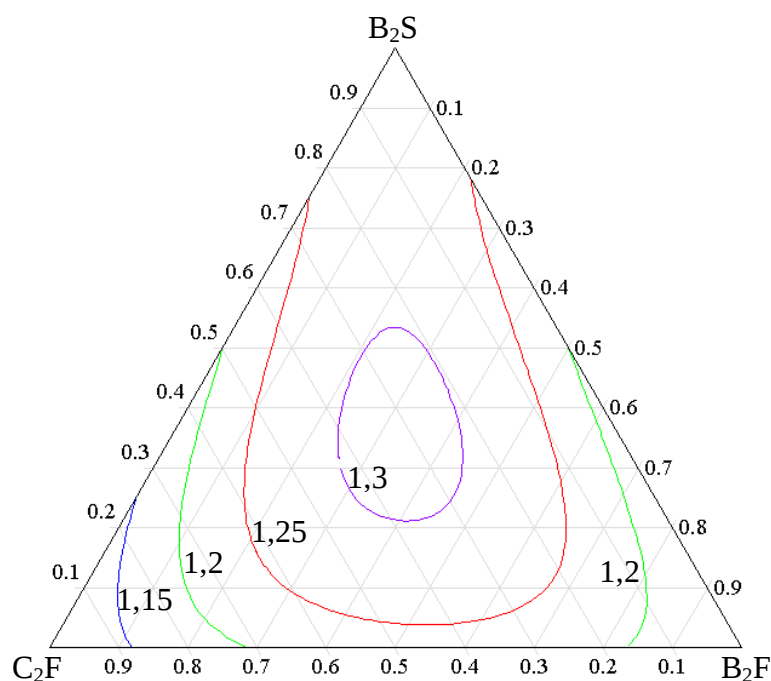


Рис. 4 – Діаграма «склад – коефіцієнт сульфатостійкості» спеціального цементу

Розроблена технологія одержання корозійностійких безвипальних матеріалів спеціального призначення на основі відходів хімічної промисловості є ресурсо- та енергозберігаючою, впровадження якої дозволить значно поліпшити екологічну обстановку в промислових регіонах України, заощадити дорогоцінні і дефіцитні сировинні матеріали, що дозволить істотно знизити собівартість готової продукції без додаткових капітальних витрат.

Список літератури: 1. Дейнека В.В. Термодинамика фазовых равновесий в субсолидусе системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / [В.В. Дейнека, Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, С.М. Логвинков] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 2. – С. 15 – 18. 2. Шабанова Г.Н. Исследование субсолидусного строения системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в температурном интервале 1200 – 1600 К / [Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская] // Вопросы химии и химической технологии. – 2010. – № 4. – С. 151 – 154. 3. Дейнека В.В. Процессы фазообразования в системе $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // [В.В. Дейнека, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко] // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 510 – 514. 4. Дейнека В.В. Теоретичні аспекти отримання спеціальних цементів на основі сполук системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / [В.В. Дейнека, Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська та інші.] // Вісник НТУ «ХП». – 2011. – Вип. 31. – С. 119 – 125. 5. Бутт Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов // Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 503 с. 6. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье. – М.: Физматиздат, 1961. – 604 с. 7. Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / В.В. Кафаров, С.Л. Ахназарова. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

Надійшла до редколегії 17.10.12

Оптимізація складу корозійностійких цементів, отриманих з використанням відходів хімічної промисловості / Г.М. ШАБАНОВА, В.В. ДЕЙНЕКА, А.М. КОРОГОДСЬКА, С.З. ЗЕЛЕНЦОВ, З.І. ТКАЧОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 63 (969). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 47 – 53. – Бібліогр.: 7 назв

В статье представлены результаты оптимизации количественного состава коррозионностойкого кальцийбариевого ферросиликатного цемента. Оптимизация проводилась с помощью симплекс – решетчатого метода планирования эксперимента. По результатам экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты полинома, выражающие зависимость предела прочности при сжатии и при изгибе, а также коэффициентов сульфатостойкости и массового поглощения гамма – излучения от количественного соотношения фаз $Ba_2Fe_2O_5$, Ba_2SiO_4 , $Ca_2Fe_2O_5$, а также построены диаграммы «состав – свойство» и проекции линий равного уровня для полученных специальных цементов. Установлено, что с увеличением содержания в материале оксида бария увеличивается водоцементное соотношение, прочность цемента, увеличиваются коэффициенты сульфатостойкости и массового поглощения γ -излучения.

Ключевые слова: прочность при сжатии, прочность при изгибе, коэффициент сульфатостойкости, коэффициент массового поглощения γ -излучения, симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента, уравнение регрессии, диаграмма «состав – свойство», оптимальный состав.

The results of optimization of the quantitative composition of corrosion resistant calcium-barium ferrosilicate cement are presented. Optimization is carried out by using a simplex-grid method of experimental design. According to the experimental data results the coefficients expressing the dependence of the compressive and flexural strength as well as coefficients of sulfate resistance and gamma - radiation mass absorption on the quantitative phase relationships $Ba_2Fe_2O_5$, Ba_2SiO_4 , $Ca_2Fe_2O_5$ are calculated. Besides diagrams «composition – property» and the projection lines of equal level for special cements are constructed. It is determined that with increasing barium oxide content in the material the water-cement ratio, the strength of cement, the coefficients of sulfate resistant and γ -radiation mass absorption are increased.

Keywords: compressive strength, flexural strength, coefficient of sulfate resistance, coefficient of γ -radiation mass absorption, simplex-grid method of experimental design, regression equation, diagram «composition – property», optimal composition.