



УДК 666.9:691.215.5

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕЛА НА ЕГО ПРОЧНОСТЬ

В.А.ЛИПИН<sup>1</sup>, Д.А.ТРУФАНОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ООО «Исследователь КМА», Белгородская область, г. Старый Оскол, Россия

Природный мел характеризуется мелкозернистой структурой. Обработка мела в традиционных для обжига карбоната кальция условиях сопровождается практически полным его разрушением и образованием огромного количества пыли. Изучены прочностные характеристики продукта обжига мела – мелового камня, полученного при различных температурно-временных режимах нагрева исходного сырья до температуры 450-600 °С. Методом одноосного сжатия определялась их прочность в зависимости от переменных факторов. На основании экспериментальных данных была построена модель, определяющая зависимость прочности мела от времени и температуры нагрева. В интервале температур 450-600 °С с увеличением температуры прочность мелового камня растет, а с увеличением скорости нагрева – уменьшается. В процессе изотермического нагрева на прочность мелового камня будут влиять сразу несколько факторов: образование и рост кристаллов кальцита, испарение воды, агломерация зерен кальцита. При увеличении температуры нагрева с 450 до 600 °С средние размеры кристаллов значительно увеличиваются и обнаруживаются кристаллы с оценочными размерами более 4 мкм. Увеличение размеров кристаллов связано с увеличением скорости их роста. Агломерация зерен происходит при температуре 600 °С.

**Ключевые слова:** мел; обжиг; оксид кальция; предел прочности; известь

**Как цитировать эту статью:** Липин В.А. Влияние режима термической обработки мела на его прочность / В.А.Липин, Д.А.Труфанов // Записки Горного института. 2019. Т. 236. С. 210-215. DOI: 10.31897/PMI.2019.2.210

**Введение.** Промышленный оксид кальция (негашеная известь), как правило, является продуктом обжига известняка при температуре 900-1100 °С и применяется в различных областях: в черной и цветной металлургии, в целлюлозно-бумажном производстве, в получении строительных и отделочных материалов, удобрений, резиновых и пластмассовых изделий и др. [3, 5, 8].

Процесс обжига осуществляется преимущественно во вращающихся и шахтных печах, что предъявляет определенные требования к механической прочности обжигаемого материала на всем протяжении процесса. Это связано с необходимостью стабильной работы печного агрегата и его пылеулавливающей системы и с достижением минимального энергопотребления.

Исходным материалом для получения извести мог быть природный мел – рыхлая белая порода осадочного происхождения, состоящая в основном из аморфного карбоната кальция и внедрений тонкокристаллического кальцита и арагонита. Однако мел характеризуется мелкозернистой структурой и его обработка в промышленных печных агрегатах сопровождается практически полным разрушением и образованием огромного количества пыли, для улавливания которой требуется дорогостоящее фильтровальное оборудование [6, 9, 12, 14-16, 19].

Как показывают ранее проведенные исследования [7, 11], задавать характеристики получаемого мелового камня можно уже при низкотемпературном нагреве в интервале температур 450-600 °С. В этом температурном интервале происходят процессы структурной релаксации аморфного карбоната кальция, сопровождающиеся образованием и ростом зерен кальцита, что оказывает существенное влияние на прочность мелового камня. Кроме этого, на прочность влияют пористость, влажность, размер зерен кальцита и их взаимосвязь друг с другом.

Проблему использования мела для получения негашеной извести ранее предлагалось решить с помощью специальных добавок: кокса или антрацита [1, 2] и солей щелочных металлов [13]. Однако эти технологии не были реализованы из-за низкой эффективности и загрязнения конечного продукта. В результате мел для производства негашеной извести не используется.

Цель работы – изучение влияния температурно-временных режимов нагрева на прочность мелового камня, полученного при температуре 450-600 °С, и подбор условий для получения прочного мелового камня в результате такого обжига.

**Экспериментальная часть.** Для проведения экспериментов использовали мел Лебединского горно-обогатительного комбината (ЛГОКа). Он характеризуется высокой пористостью (до 50 %) и содержанием карбоната кальция (до 99 %).

Таблица 1

**Матрица планирования опытов по определению влияния температурно-временных режимов нагрева мела на прочность мелового камня**

№ п/п	В кодированных переменных			В натуральных переменных		
	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$	$t_n$ , МИН	$t_{отж}$ , МИН	$T$ , °С
1	+	+	+	120	120	600
2	+	-	+	120	30	600
3	-	+	+	30	120	600
4	-	-	+	30	30	600
5	+	+	-	120	120	450
6	+	-	-	120	30	450
7	-	+	-	30	120	450
8	-	-	-	30	30	450
9	0	0	0	75	75	525

Состав мела ЛГОКа, % по массе:  $CaCO_3 \geq 98,0$ ;  $MgO \leq 0,1$ ;  $SiO_2 \leq 1,0$ ;  $P \leq 0,05$ ;  $S \leq 0,01$ .

Для определения влияния температурно-временных режимов нагрева на прочность мелового камня использовался метод Бокса – Уилсона с применением плана полного факторного эксперимента (ПФЭ). Прочность мела зависит от трех отобранных факторов: времени нагрева  $t_n$ , температуры нагрева  $T$  и времени отжига  $t_{отж}$ . Факторы варьировались в интервалах:  $x_1 = t_n = 30-120$  мин;  $x_2 = t_{отж} = 30-120$  мин;  $T = x_3 = 450-600$  °С.

После перехода к кодированным переменным по формуле

$$\bar{x}_i = \frac{x_i - x_0}{\Delta x_i}, \quad (1)$$

где  $i$  – счетчик факторов;  $\bar{x}_i$  – кодированный  $i$ -й фактор;  $x_i$  – натуральное значение  $i$ -го фактора;

$x_{i0} = \frac{x_{i\max} + x_{i\min}}{2}$  – центр эксперимента по выбранному фактору;  $\Delta x_i$  – интервал варьирования  $i$ -го фактора, была построена матрица планирования (табл. 1).

Из мела при помощи циркулярной пилы и напильников разной плотности насечки изготавливались кубические образцы со средней длиной ребра 50 мм.

Нагрев образцов проводился в лабораторной муфельной электропечи сопротивления СКВ 10/13 В. Задание режима нагрева производилось с помощью регулятора температуры ПТ200-02. Прибор имеет два программируемых участка – разогрева и выдержки, на которых программируются следующие параметры: температура задания, время разогрева и выдержки. Нагрев до заданной температуры осуществляется линейно с абсолютной погрешностью измерения  $\pm 6$  °С.

Прочность образцов на сжатие определялась на разрывной машине гидравлического типа Р-10. Измерение нагрузки при проведении испытаний осуществлялось традиционным торсионным силоизмерителем с погрешностью измерения 49 Н.

Для оценки размеров частиц после термического нагрева использовали растровый электронный микроскоп SUPRA 55VP-25-78.

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance с вертикальным  $\Theta$ - $\Theta$ -гонометром на  $\beta$ -фильтрованном  $Cu_{K\alpha}$ -излучении ( $\lambda=1,5418$  Å, Ni-фильтр), регистрацией дифракционной картины высокоскоростным детектором LynxEye (угол захвата  $3,2^\circ$ ) фирмы «Bruker» с шагом сканирования  $0,02^\circ$  по  $2\Theta$  и временем накопления сигнала  $0,7$  с/шаг. Режимы работы трубки  $U=40$  кВ,  $I=40$  мА. Съемка велась с фокусировкой по Брегу – Brentano при вращении образцов (30 об/мин) в плоскости держателя в диапазоне углов  $2\Theta = 20-80^\circ$ .

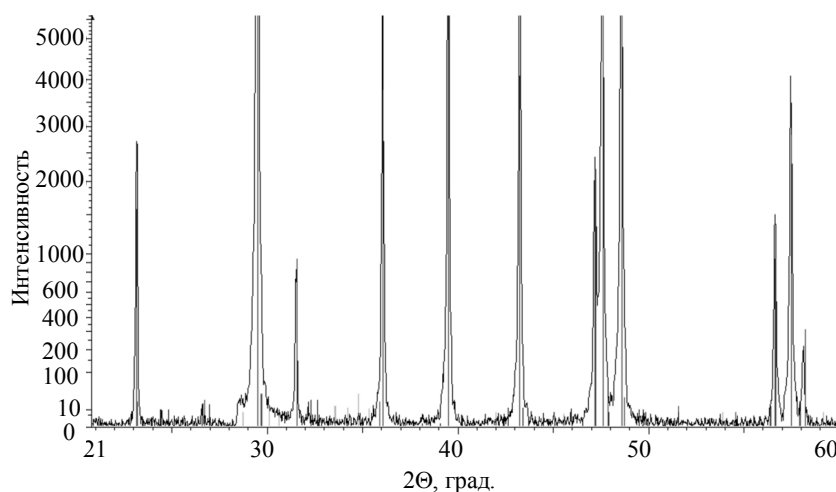


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа мелового камня после термического нагрева до 600 °С, время нагрева 30-120 мин

**Результаты и их обсуждение.** Данные рентгенофазового анализа (рис.1) показали, что в условиях эксперимента вне за-

Таблица 2

Технологическая карта опытов по определению прочности на сжатие и результаты измерения  $\sigma_{сж}^3$  и промежуточных вычислений при использовании математической модели

Число экспериментов	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$	$\bar{x}_3$	$\sigma_{сж}^3$	$\sigma_{сж}^{расч}$	$\varepsilon, \%$
3	+	+	+	7,62±0,56	7,39	3,1
3	+	-	+	5,09±1,83	4,79	6,0
4	-	+	+	6,68±0,43	6,62	0,9
3	-	-	+	4,01±0,40	4,02	0,2
3	+	+	-	4,17±0,47	3,85	7,6
4	+	-	-	4,32±0,16	4,42	2,3
3	-	+	-	3,40±0,05	3,26	4,3
3	-	-	-	4,05±0,78	3,65	9,8
5	0	0	0	3,59±0,24	4,77	32,9

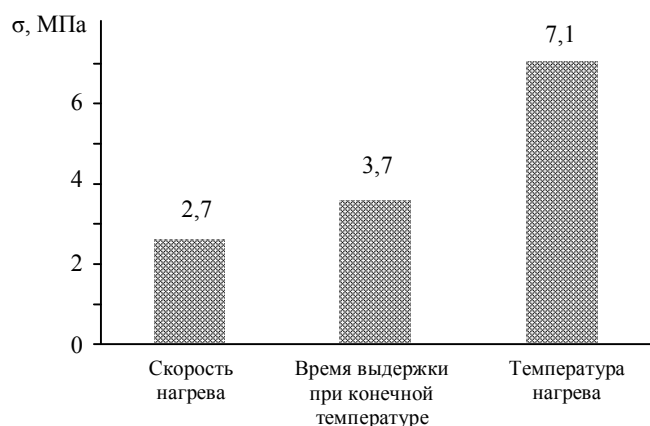


Рис.2. Диаграмма ранжирования на основе обработки экспериментальных данных

Для расчета была выбрана неполная квадратичная модель следующего вида:

$$\sigma_{сж}^{расч} = b_0 + b_1 t_n + b_2 t_{отж} + b_3 T + b_{23} t_{отж} T. \quad (2)$$

После перехода к кодированным переменным модель принимает вид

$$\sigma_{сж}^{расч} = b'_0 + b'_1 \bar{x}_1 + b'_2 \bar{x}_2 + b'_3 \bar{x}_3 + b'_{23} \bar{x}_2 \bar{x}_3. \quad (3)$$

Выбор модели данного вида обусловлен тем, что значения прочности, рассчитанные согласно модели, имеют погрешность относительно экспериментальных значений в пределах инженерной точности (10 %). Также данная модель является адекватной с надежностью 95 %, о чем свидетельствует рассчитанное значение критерия Фишера. Выбор парного эффекта взаимодействия  $b_{23}$  и  $b'_{23}$  соответственно как единственно значимого обусловлен тем, что такая модель является самой простой относительно других моделей [10], соответствующих условию точности и надежности.

В результате расчета коэффициента  $b'_0$  по формуле

$$b'_0 = \sum_{i=1}^N \sigma_{сж i}^3 / N$$

и коэффициентов  $b'_i$  по формуле

$$b'_i = \sum_{i=1}^N \sigma_{сж i}^3 \bar{x}_i / \sum_{i=1}^N (\bar{x}_i)^2$$

получим

зависимости от времени нагрева основой мелового камня до и после термической обработки до 600 °С являются кристаллы кальцита (до 99,7 %). Другие полиморфные модификации карбоната кальция в исследуемом температурном интервале не обнаружены.

Результаты определения прочности на сжатие образцов, подвергшихся термической обработке согласно плану эксперимента (табл.1), заносились в технологическую карту опытов (табл.2), которая отвечает ортогональному полному факторному эксперименту первого порядка и позволяет построить линейную или неполную квадратичную модель, проверить ее адекватность и ранжировать факторы.

Для ранжирования факторов вычисляли ранг значимости  $R = \Delta M \cdot \Delta N$ , где  $\Delta M$  – разница медиан экспериментальных значений функции отклика;  $\Delta N$  – сумма числа выпадающих точек для каждого фактора.

Вычисленные значения ранга значимости для первого, второго и третьего фактора соответственно равны:  $R_1 = 2,7$ ,  $R_2 = 3,73$ ;  $R_3 = 7,12$ . Диаграмма ранжирования представляет факторы в порядке увеличения их влияния: наибольшее влияние на прочность мелового камня оказывает температура нагрева, наименьшее – скорость нагрева (рис.2).



$$\sigma_{сж}^{расч} = 4,77 + 0,38\bar{x}_1 + 0,55\bar{x}_2 + 0,93\bar{x}_3 + 0,75\bar{x}_2\bar{x}_3, \quad (4)$$

где

$$\bar{x}_1 = (t_n - 75)/45; \quad \bar{x}_2 = (t_{отж} - 75)/45; \quad \bar{x}_3 = (T - 525)/75.$$

Результаты расчета значения  $\sigma_{сж}^{расч}$  по полученной модели (4) приведены в табл.2  
Критерий Фишера можно определить по формуле

$$F_{расч}(f_1, f_2) = \frac{S_{ад}^2(f_1)}{S_{восп}^2(f_2)} = \frac{\frac{1}{f_1} \sum_{i=1}^N (\sigma_{сж i}^{расч} - \sigma_{сж i}^э)^2}{\frac{1}{f_2} \sum_{i=1}^{N_0} (\sigma_{сж i}^э - \sigma_{сж ср}^э)^2}, \quad (5)$$

где  $N$  – общее число опытов в разных точках;  $N_0$  – число повторных опытов;  $f_1$  – число степеней свободы при расчете дисперсии адекватности модели;  $f_1 = N - q$ ,  $q$  – число коэффициентов в модели;  $f_2$  – число степеней свободы при расчете дисперсии воспроизводимости,  $f_2 = N_0 - 1$ . В результате расчетное значение критерия Фишера

$$F_{расч}(4,3)=6,1. \quad (6)$$

Для надежности ( $\alpha = 0,95$ ,  $f_1 = 4$  и  $f_2 = 3$ ) табличное значение критерия Фишера  $F_{табл} = 9,1$ . Сравнение расчетного значения критерия Фишера с табличным значением свидетельствует об адекватности линейной модели (4) с надежностью 95 %.

Максимальная относительная погрешность 32,9 % не соответствует точности инженерных расчетов, но поскольку модель является адекватной и относительная погрешность для остальных опытов не превышает 10 %, данную модель можно использовать для определения влияния факторов на функцию отклика  $\sigma_{сж}$ .

При записи модели в натуральных переменных

$$\sigma_{сж}^{расч} = 5,4 + 0,009t_n - 0,104t_{отж} - 0,004T + 0,0002t_{отж}T. \quad (7)$$

Модель позволяет определить влияние каждого из факторов на прочность мелового камня.

Поскольку нагрев мела осуществляется с постоянной скоростью, время нагрева  $t_n = T/v$ , где  $v$  – скорость нагрева. Подставив  $t_n$  в модель и приравняв время нагрева к нулю, получим зависимость прочности мелового камня от температуры при различной скорости нагрева (рис.3).

Из рис.3. следует, что при увеличении скорости нагрева прочность мелового камня уменьшается, температура начала кристаллизации возрастает. При этом время, через которое будет

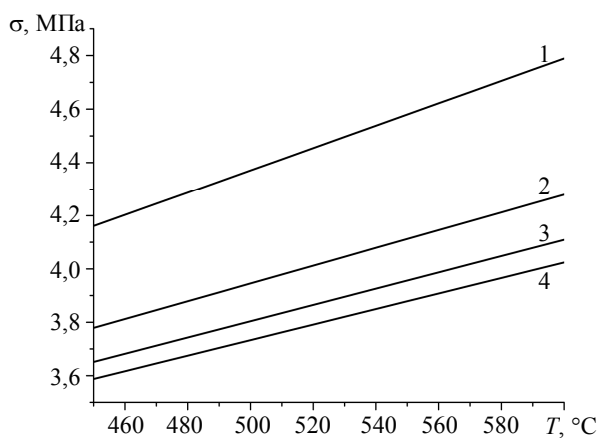


Рис.3. Зависимость прочности мелового камня от температуры нагрева при различных скоростях нагрева (время нагрева 30 мин)  
1 – 5 °C/мин; 2 – 10 °C/мин; 3 – 15 °C/мин; 4 – 20 °C/мин

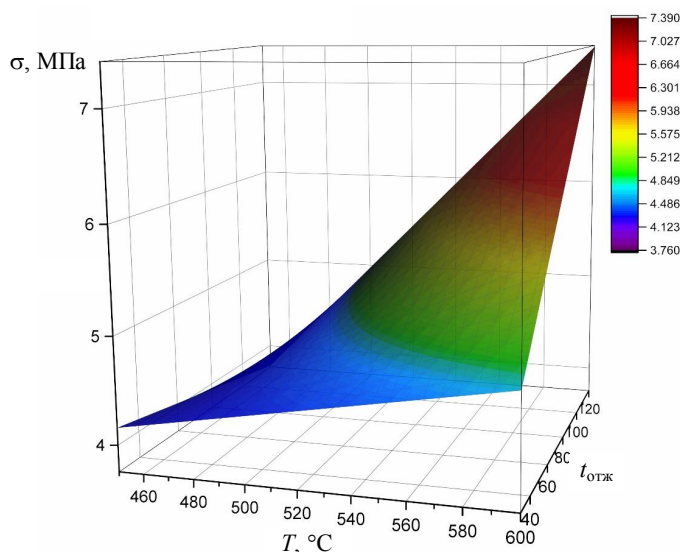


Рис.4. График зависимости прочности мелового камня от температуры и времени нагрева. Скорость нагрева 5 °C/мин



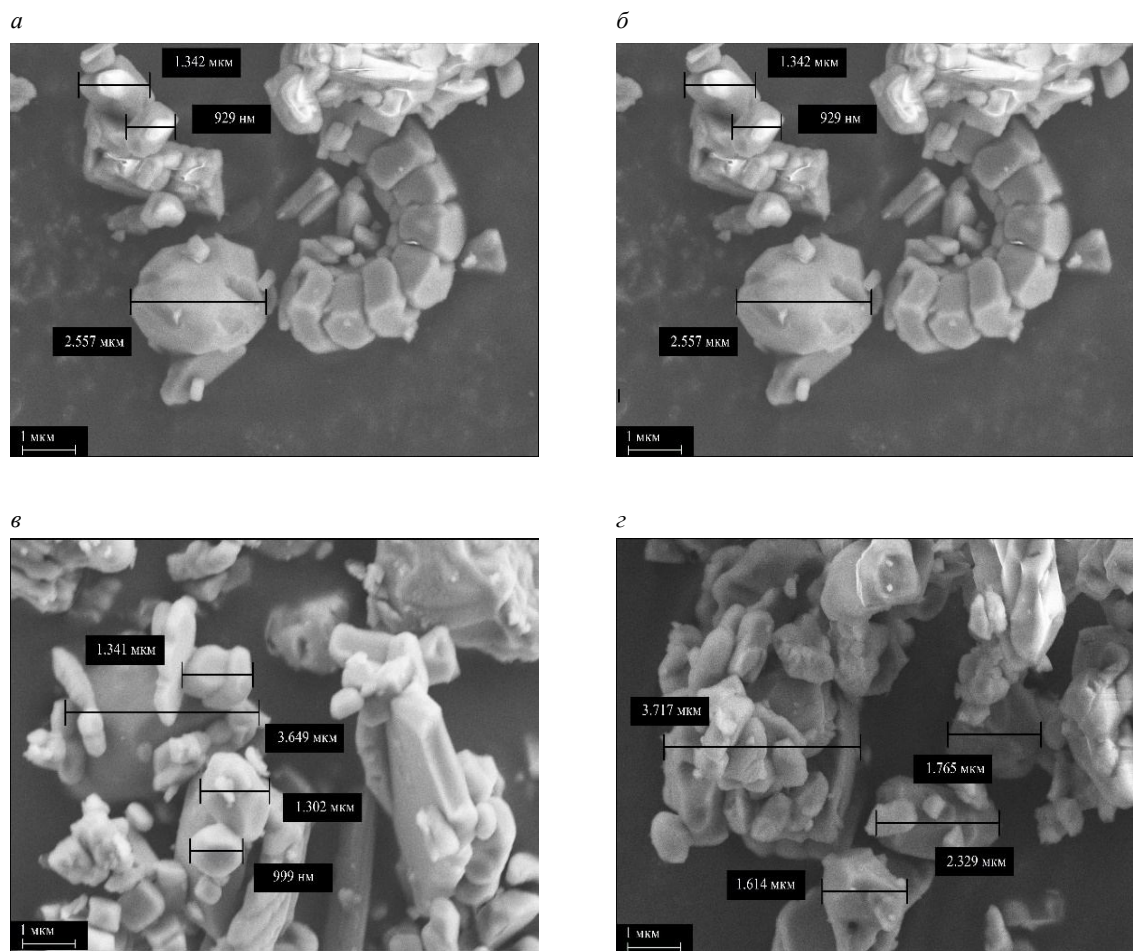


Рис.5. РЭМ-изображения образцов мелового камня, полученных при различных времени нагрева, времени обжига, температуре нагрева соответственно: *а* – 120 мин, 30 мин, 450 °С; *б* – 120 мин, 120 мин, 450 °С; *в* – 120 мин, 30 мин, 600 °С; *г* – 120 мин, 120 мин, 600 °С

достигнута одна и та же температура нагрева, при больших скоростях нагрева меньше. Соответственно доля закристаллизовавшегося аморфного карбоната кальция будет меньше, что отразится на прочностных характеристиках. Кроме того, с увеличением скорости нагрева происходят процессы интенсивного испарения воды, сопровождающиеся разрушением микроструктуры и уменьшением прочности мела. Из рисунка также видно, что с увеличением температуры нагрева прочность мелового камня возрастает. Увеличение прочности обусловлено уменьшением пористости за счет роста кристаллов кальцита.

На рис.4 приведена зависимость прочности мелового камня от температуры и времени нагрева. Из рисунка видно, что во всем интервале температур и времен отжига происходит увеличение прочности мелового камня.

Возможно, в процессе изотермического нагрева на прочность мелового камня будут влиять сразу несколько факторов: образование и рост кристаллов кальцита, испарение воды, агломерация зерен кальцита. Упрочнение будет достигаться за счет высоких скоростей роста кальцита и их агломерации.

На рис.5 приведены РЭМ-изображения мелового камня после нагрева при различных режимах.

При температуре 450 °С (рис.5, *а*, *б*) в результате увеличения времени нагрева от 30 до 120 мин увеличиваются зерна на ~100 нм. При увеличении температуры нагрева с 450 до 600 °С средние размеры кристаллов значительно увеличиваются, обнаруживаются кристаллы с оценочными размерами более 4 мкм (рис.5, *г*). Увеличение размеров кристаллов связано с увеличением скорости роста. Из рис.5, *в*, *г* можно сделать вывод, что при температуре 600 °С происходит агломерация зерен.



## Выводы

На основе лабораторных исследований по обжигу мела при варьировании времени нагрева в интервале 30÷120 мин, конечной температуры нагрева от 450 до 600 °С и скорости нагрева была построена математическая модель зависимости прочности на сжатие мелового камня от трех отобранных факторов. Модель имеет следующий вид:

$$\sigma_{сж}^{расч} = 5,4 + 0,009t_{н} + 0,104t_{отж} + 0,004T + 0,0002t_{отж}T .$$

На основании модели и РЭМ-изображений мелового камня, полученных после нагрева при различных режимах, сделаны выводы о влиянии каждого из факторов на прочностные характеристики мелового камня:

- при увеличении скорости нагрева прочность мелового камня уменьшается;
- при увеличении температуры нагрева прочность мелового камня возрастает;
- при увеличении времени нагрева прочность мелового камня увеличивается.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 252901 СССР. МПК С 04В 2/02. Способ подготовки мела для обжига на известь / А.Ф.Борячек, И.А.Белов. Заявл. 06.06.1966; опубл. 22.09.1969. Бюл. 29. С. 2.
2. А.с. 867891 СССР. МПК С 04В 1/00. Способ получения извести из меловой крошки / Ю.П.Нехлебаев, Г.Б.Ку克林, В.В.Конев и др. Заявл. 19.06.1979; опубл. 30.09.1981. Бюл. 36. С. 3.
3. *Волженский А.В.* Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) / А.В.Волженский, Ю.С.Буров, В.С.Колокольников. М.: Стройиздат, 1979. 467 с.
4. Горная энциклопедия. Т. 4. Ортин – Социосфера / Гл. ред. Е.А.Козловский; Ред. кол.: М.И.Агошков, Л.К.Антоненко, К.Карбиев и др. М.: Сов. энциклопедия. 1989. 623 с.
5. *Корюков В.Н.* Технология получения извести и использование ее при производстве глинозема / В.Н.Корюков, С.А.Бибанаева // Техника и технология: новые перспективы развития. 2014. № 12. С. 117-119.
6. Технология измельчения и переработки: Обжиг мела. URL:<http://pomol.club.com.ua/blog/?p=2843> (дата обращения 19.06.2017).
7. *Труфанов Д.А.* Исследование поведения аморфной составляющей мелового камня Лебединского месторождения при декарбонизации / Д.А.Труфанов, В.А.Липин // Неделя науки СПбПУ: Материалы научн. конф. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. Ч.1. С. 8-10.
8. *Холмова М.А.* Целлюлоза высокого выхода. Способы получения / М.А.Холмова, В.И.Комаров, А.В.Гурьев // Химия растительного сырья. 2007. № 2. С. 5-12.
9. *Addadi L.* Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization / L.Addadi, S.Raz, S.Weiner // Adv. Mater. 2003. Vol. 15. № 12. P. 959-970.
10. *Andersson O.* Experiment!: Planning, Implementing and Interpreting // Wiley. 2012. 288 p. URL: <https://doi.org/10.1002/9781118311059> (дата обращения 15.04.2017).
11. Dehydration and crystallization of amorphous calcium carbonate in solution and in air / J.Ihli, W.C.Wong, E.H.Noel et al. // Nat. Commun. 2014. Vol. 5. № 1. P. 10.
12. *Palchik V.* The influence of porosity on tensile and compressive strength of porous chalks / V.Palchik, Y.H.Hatzor // Rock Mechanics and Rock Engineering. 2004. Vol. 37. № 4. С. 331-341.
13. Patent 20120100050 US. A1 C 04B 2/104 / M.E.Prokesch, C.Euston. Production of calcined lime from natural chalk material in a rotary kiln. Publ. 26.04.2012.
14. *Risnes R.* Mechanical properties of chalk with emphasis on chalk-fluid interactions and micromechanical aspects / R.Risnes, O.Flaageng // Oil & Gas Science and Technology. 1999. Vol. 54. № 6. P. 751-758.
15. Structural changes upon dehydration of amorphous calcium carbonate / M.P.Schmidt, A.J.Ilott, B.L.Phillips, R.J.Reeder // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14. № 3. P. 938-951.
16. Temperature Influence on Rock Mechanical Properties: High-Porosity, Low-Cemented Chalk / K.A.Andreassen, N.N.Foged, O.Hededal, A.Krogshøll. Kgs. Lyngby: Technical University of Denmark (DTU). 2011. 126 p.

**Авторы:** **В.А.Липин**, д-р техн. наук, заведующий кафедрой, [vadim.lipin@rambler.ru](mailto:vadim.lipin@rambler.ru) (Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия), **Д.А.Труфанов**, инженер, [trufanov-da@yandex.ru](mailto:trufanov-da@yandex.ru) (ООО «Исследователь КМА», Белгородская область, г. Старый Оскол, Россия).

Статья поступила в редакцию 08.12.2017.

Статья принята к публикации 01.03.2019.