20. Свойства коллоидных систем генерировать низкочастотный переменный ток / Н. М. Жаворонков, А. В. Нехорошев, Б. В. Гусев [и др.] // ДАН СССР. – 1983. – Т. 270, № 1. – С. 114–128.

21. Спиновая химия цементных систем / Д. А. Афанасьев, Л. В. Цыро, Ю. С. Саркисов [и др.] // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 5. – С. 247–260.

22. Lapcik L., Simek Z. Electron paramagnetic resonance study of dry cements // Cement and Concrete Research. – 1996. – Vol. 26, № 2. – P. 237–242.

23. Спиновые аспекты в природе процессов твердения цемента / Д. А. Афанасьев, Л. В. Цыро, А. Ф. Унгер [и др.] // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 82–85.

24. Румянцев П. Ф., Хотимченко В. С., Никущенко В. М. Гидратация алюминатов кальция. – Л.: Наука, 1974. – 79 с.

25. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods / K. L. Scrivener, T. Fullmann, E. Gallucci [et al.] // Cement and Concrete Research. $-2004. - N_{\odot} 34. - P. 1541-1547.$

26. Унгер Ф. Г. Квантовая механика и квантовая химия, или введение в спиновую химию: курс лекций. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. – 308 с.

27. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. – М.: Мир, 1970. – 557 с.

28. Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ клинкерного минерала C₄AF / Ю. А. Абзаев, Ю. С. Саркисов, А. А. Клопотов [и др.] // Вестник ТГАСУ. – 2012. – № 4. – С. 200–209.

ОСОБЕННОСТИ МАССОВО-ОПЕРАЦИОННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТОКОНТРОЛЯ ФЕРРОПРИМЕСЕЙ ПОЛЕВОГО ШПАТА

А. А. Сандуляк (a.sandulyak@mail.ru), А. В. Сандуляк*, В. А. Ершова, А. Б. Снедков*, Д. А. Сандуляк*, Московский государственный строительный университет

*Московский государственный университет приборостроения и информатики

Ключевые слова: полиоперационный магнитоконтроль, масса ферропримесей, излом массовооперационной характеристики

Key words: polyoperational magnetic control, mass of ferroimpurities, fracture of mass-operational characteristics

Новое в реализации стандартного метода полиоперационного магнитоконтроля ферропримесей технологических сред (на примере песка и полевого шпата)

В связи с расширяющимся применением магнитных сепараторов [1–5] для удаления железистых примесей из технологических (начиная с сырьевых) сред, используемых в производстве строительных материалов и изделий, все более актуальной становится задача контроля таких примесей, прежде всего магнитоактивных, т. е. склонных к осаждению в магнитном сепараторе (ферропримесей). Вполне очевидно, что решение этой задачи способствовало бы обоснованному принятию решения о целесообразности и потенциальной результативности магнитной сепарации той или иной среды. К тому же остается пока нерешенной и не менее актуальная (зависящая от решения предыдущей) задача получения объективной информации о работоспособности того или иного эксплуатируемого магнитного сепаратора. Для определения достоверной эффективности его работы необходимо располагать данными о входной и выходной концентрации (массовой доле) именно ферропримесей. К слову, все существующие традиционные (преимущественно стандартные) методы контроля, ориентированные главным образом на определение общего содержания железа с последующим (вряд ли оправданным) пересчетом на оксид Fe₂O₃, эти задачи в достаточной мере не решают.

В такой ситуации востребованными становятся, прежде всего, имеющиеся методы целевого магнитного контроля ферровключений, реализуемые посредством их выделения из анализируемых сред (см., например, ГОСТ 23789-79, ГОСТ 25216-82, ГОСТ 23672-79, ГОСТ 8253-79 для ряда строительных сырьевых компонентов, многочисленные «родственные» стандарты для пищевых продуктов и т. д.). Заслуживают также внимания развивающиеся разработки, основанные на получении другой (не требующей выделения ферропримесей) информации, в том числе информации о физических свойствах изучаемых объектов при том или ином магнитном воздействии [6–12].

Что касается магнитоконтроля, основанного на принципе выделения ферровключений, то методом, способным обеспечивать весьма результативные решения указанных задач, является контроль с применением известного приема «сканирования» пробы среды (распределяемой для этого тонким слоем), существенно усовершенствованный [13–16] по сравнению с его базовыми, стандартными аналогами (см. ГОСТ 23789-79, ГОСТ 25216-82, ГОСТ 23672-79, ГОСТ 8253-79). Помимо выполнения операций магнитного «сканирования», такой метод предусматривает обязательную пооперационную идентификацию масс выделяемых ферропримесей с получением зависимости (убывающей) этих масс *m* от порядкового номера *n* операции [13–16]. Кроме того, он обязывает осуществлять функциональную легализацию этой зависимости (для получения возможности последующей объективной прогнозной экстраполяции за пределы фактически получаемой *m*, *n*-зависимости) с целью учета всех присутствующих в анализируемой пробе феррочастиц – как фактически выделенных, так и оставшихся в пробе.

В работе [13] детально описан один из вариантов реализации этого опытно-расчетного метода контроля ферропримесей на примере кварцевого песка. Показано, что получаемая массово-операционная зависимость контроля приближается к своему нулевому пределу асимптотически, а это означает, что ни при каком конечном (в том числе постулируемом указаниями стандартов-аналогов) числе операций полное извлечение ферропримесей достигнуто не будет. Между тем эта зависимость подчиняется, в чем легко убедиться после ее изображения в полулогарифмических координатах, классическому экспоненциальному закону:

$$m = \alpha \cdot \exp(-k \cdot n) \tag{1}$$

с характерными для каждой из зависимостей подобного рода эмпирическими параметрами а и к.

Тогда, если дискретную функцию (1) записать отдельно для каждой операции (n = 1, 2, 3, ..., n), то получаемый функциональный ряд будет представлять собой убывающую геометрическую прогрессию, что позволяет воспользоваться расчетными формулами для определения суммы любого (в том числе бесконечного) числа членов этой прогрессии, в данном случае суммарной массы ферропримесей [13]. Так, формула для расчета общей массы $m_{1,...,\infty}$ ферропримесей в анализируемой пробе (при числе операций от n = 1 до $n \to \infty$, т. е. и фактически выделенной, и остаточной масс), а также формула для расчета массы $m_{1,...,n}$ ферропримесей, выделяемых при любом ограниченном (конечном) числе n операций, приобретают вид [13–16]:

$$m_{1,...,\infty} = \alpha/(\exp k - 1); \quad m_{1,...,n} = \alpha [1 - \exp(-k \cdot n)]/(\exp k - 1) \angle m_{1,...,\infty}.$$
 (2)

При этом истинная массовая доля (концентрация) ферропримесей в пробе анализируемой среды массой *M* определяется как $c = (m_{1,...,\infty}/M) \cdot 100\%$.

Вместе с тем аналогичные опыты по операционному выделению ферропримесей из пробы иной среды – полевого шпата [17] показали, что получаемая массово-операционная зависимость (рис. 1, а) хотя и принимает, на первый взгляд, обычный вид убывающей, асимптотически приближающейся к нулю зависимости, но в целом функционально отличается от базовой закономерности (1). Действительно, в тестовых полулогарифмических координатах (рис. 1, б) эта зависимость полностью не линеаризуется. Между тем она поддается линеаризации частично, в виде двух участков с четко выраженным изломом, а это свидетельствует о возможности адаптации описанного экспериментально-расчетного метода контроля к подобным специфическим средам.

Суть такой адаптации сводится к следующему [17]. Общая масса *m*_{1,...,∞} ферропримесей в анализируемой пробе, как это очевидно:

$$m_{1,...,\infty} = m_{1,...,n} + m_{(n+1),...,\infty}.$$
 (3)

Если излом *m*, *n*-зависимости (см. рис. 1, б) приходится на определенное, как правило, небольшое значение *n* (на рис. 1 *n* = 4), то величину $m_{1,...,n}$ (для первого, круто нисходящего начального участка) можно определять простым суммированием фактических данных операционных масс: $m_{1,...,n} = m_1 + m_2 + ... + m_n$). При расчете же массы $m_{(n+1),...,\infty}$ (для последующего, второго участка, в том числе с применением данных экстраполируемых операций) следует вычесть как бы существующую начальную часть второго, нисходящего пологого участка (на

рис. 1, 2 – штриховые линии, предшествующие этому второму, пологому участку), воспользовавшись обеими формулами (2):

$$m_{(n+1),...,\infty} = m_{1,...,\infty} - m_{1,...,n} = \alpha \cdot \exp(-kn)/(\exp(k-1)),$$
 (4)

т. е. $m_{1,...,n}$ здесь (в отличие от упомянутого выше аналогичного символа) – это та формальная масса выделяемого осадка, которая должна была бы принадлежать второму (пологому) участку, если бы этот участок был единственным и начинался, повторим, с n = 1, а не, к примеру (см. рис. 1, б), с n = 5. При этом эмпирические параметры a и k являются параметрами именно этого, пологого участка.



Рис. 1. Массы осадка, выделенные из пробы полевого шпата [17] в каждой из операций магнитоконтроля: в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах

Тогда для данного случая (магнитоконтроля ферропримесей полевого шпата) расчетная формула (3) принимает вид

$$m_{1,\dots,\infty} = m_{1,\dots,n} + \alpha \exp(-k \cdot n) / (\exp k - 1).$$
(5)

Использование этой формулы позволяет определять фактическое содержание ферропримесей (напомним: как извлеченных, так и остаточных) в пробе полевого шпата [17].

Подтверждение специфического вида массово-операционной характеристики магнитоконтроля ферропримесей полевого шпата. О причине ее излома

Подобный характер массово-операционной зависимости подтверждается (рис. 2) и для другой пробы полевого шпата (разумеется, иллюстрируемое на рис. 2, как и на рис. 1, столь большое число операций оправдано лишь в исследовательских целях – для обоснования подхода, аргументирующего адаптацию опытно-расчетного метода магнитоконтроля применительно к подобным специфическим средам). В полулогарифмических координатах эта зависимость (рис. 2, б), как и предыдущая (см. рис. 1, б), приобретает такой же специфический кусочно-линейный вид с двумя выраженными участками. При этом ее сравнительно круто нисходящий (первый) и пологий (второй, хвостовой) участки стыкуются в точке *n* = 4.



Рис. 2. Массы осадка, выделенные из дополнительно взятой пробы полевого шпата в каждой из операций магнитоконтроля: в обычных (а) и полулогарифмических (б) координатах

Отметим, что по своему виду эти зависимости подобны зависимостям [18, 19], полученным при магнитоконтроле ферропримесей песчано-глинистой формовочной смеси литейного производства, а также сахара-песка, используемого при производстве пищевых продуктов. Особенность этих сред заключалась в том, что в них присутствовали феррочастицы широкого спектра крупности, условно фракционируемые на легкоизвлекаемые и трудноизвлекаемые, определившие в конечном счете кусочно-линейный вид *m*, *n*-зависимости. Стало быть, в рассматриваемом случае (магнитоконтроль полевого шпата) с четко проявляющимся кусочнолинейным видом *m*, *n*-зависимости также следует ожидать подтверждения факта наличия широкого спектра крупности ферропримесей.

Для обсуждения причины выявленного излома *m*, *n*-зависимости магнитоконтроля ферропримесей полевого шпата и ее кусочно-линейного вида проводили статистический анализ выделенных феррочастиц после выполнения операций, относящихся к обоим участкам данной зависимости. Первая группа операций – это операции № 1, 2 и «переломная» операция № 4 (соответствуют первому, круто нисходящему участку), вторая группа операций – это операции № 5, 8, 13, 16, 19 (соответствуют второму, пологому участку).

Статистические данные о спектре крупности феррочастиц приведены на рис. 3, а в виде гистограмм распределения их количества *N* по размерам *δ*. Отчетливо заметен изначально достаточно широкий спектр размеров феррочастиц (операции № 1, 2, 4). Кроме того, просматривается тенденция сужения спектров их размеров (практически в 2 раза) по мере дальнейшего увеличения номера операции. Этот, не столь броский для подобного рода гистограмм факт приобретает более наглядное отображение, если перейти от таких гистограмм к гистограммам распределения по размерам *б* совокупного объема *V* частиц (рис. 3, б). Они напрямую характеризуют вклад частиц тех или иных размеров в их общий объем, а с учетом усредненной плотности – в их совокупную массу и концентрацию. При этом переход к таким гистограммам довольно прост. Так, если уподобить реальные феррочастицы, имеющие тот или иной средний размер δ (для каждого *i*-го интервала гистограммы δ_i), частицам сферической формы, то интервальные составляющие искомых гистограмм (рис. 3, б) оцениваются как совокупные объемы $V_i = (\pi/6) \cdot \delta_i^{3} \cdot N_i$ того количества N_i ферровключений, которое принадлежит определенному интервалу размеров. Значит, и гистограммы N, δ (рис. 3, а), и гистограммы V, δ (рис. 3, б) свидетельствуют о том, что при выполнении операций магнитоконтроля происходит избирательное выделение феррочастиц с преимущественным захватом наиболее крупных из них в первых операциях.



Рис. 3. Пооперационные гистограммы распределения количества (а) и объема (б) выделенных феррочастиц по размерам; отчетливо прослеживается сужение спектра размеров частиц

Подтверждением тому могут служить представленные на рис. 4 данные, полученные путем объединения гистограмм (см. рис. 3) отдельно по первому и второму участкам m, n-зависимости. Такое объединение отчетливо показывает, что среди феррочастиц, выделенных после осуществления первой группы операций, больше сравнительно крупных частиц, благодаря чему наблюдаются увеличенные значения масс операционно выделяемых частиц (первый участок m, n-зависимости на рис. 1, б и 2, б). При осуществлении второй группы операций происходит выделение преимущественно более мелких частиц, вследствие чего снижение операционных масс происходит менее интенсивно (второй участок m, n-зависимости на рис. 1, б и 2, б).



Рис. 4. Сводные гистограммы распределения количества (а) и объема (б) выделенных феррочастиц по размерам; верхние соответствуют первому участку *m*, *n*-зависимости (рис. 1, б и 2, б), нижние – ее второму участку

ЛИТЕРАТУРА

1. Newns A., Pascoe R. D. Influence of path length and slurry velocity on the removal of iron from kaolin using a high gradient magnetic separator // Minerals Engineering. $-2002. - N_{\odot} 15. - P. 465-467.$

2. Rayner J. G., Napier-Munn T. J. A mathematical model of concentrate solids content for the wet drum magnetic separator // International Journal of Mineral Processing. – 2003. – № 70. – P. 53–65.

3. Norrgran D. Magnetic filtration: producing fine high-purity feedstocks // Filtration and Separation. – 2008. – Vol. 45, № 6. – P. 15–17.

4. Zezulka V., Straka P., Mucha P. A magnetic filter with permanent magnets on the basis of rare earth // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. -2004. $-N_{2}268$. -P. 219–226.

5. Магнитная сепарация сырья для производства стекла и керамики. Проблемы контроля железистых примесей: обзор / А. В. Сандуляк, А. А. Сандуляк, Д. В. Ершов [и др.] // Стекло и керамика. – 2012. – № 6. – С. 29–34.

6. Сандуляк А. В. Магнитно-фильтрационная очистка жидкостей и газов. – М.: Химия, 1988. – 133 с.

7. Pat. 4492921 US, 1985. Sandulyak A. V., Garaschenko V. I., Korkhov O. J. Method of Determining the Quantity of Solid Fraction of Ferromagnetic Matter in a Fluid.

8. Пат. 2090860 Рос. Федерация, МПК G01N15/06. Устройство для измерения концентрации ферромагнитных частиц в жидкости / Д. А. Дмитриев, М. А. Суслин, И. Т. Степаненко [и др.]. – № 94007037/25; заявл. 24.02. 94; опубл. 20.09.97.

9. Пат. 2164019 Рос. Федерация, МПК G01N15/06, G01N27/72, G01N22/00. Способ определения концентрации ферромагнитных частиц в жидкости / М. А. Суслин, Д. А. Дмитриев. – № 98103430/28; заявл. 20.02.2000; опубл. 10.03.2001. 10. Пат. 2170418 Рос. Федерация, МПК G01N15/06, G01N27/72, G01N22/00. Способ определения концентрации ферромагнитных частиц в жидкости и магнитной восприимчивости в диапазоне СВЧ / М. А. Суслин, П. А. Федюнин, С. А. Алешкин [и др.]. – № 99106324/28; заявл. 29.03.99; опубл. 10.07. 01.

11. Пат. 2228519 Рос. Федерация, МПК G01N15/06. Способ определения концентрации ферромагнитных частиц и продолговатых доменов в жидкости в диапазоне СВЧ / П. А. Федюнин, Д. А. Дмитриев, Н. В. Макаров. – № 2002109365/092002109365/09; заявл. 10.04.02; опубл. 10.05.04.

12. Shkatov P. Combining eddy-current and magnetic methods for the defectoscopy of ferromagnetic materials // Nondestructive Testing and Evaluation. – 2013. – Vol. 28, is. 2. – P. 155–165.

13. Результаты нелимитированного сканирующего магнитоконтроля ферропримесей кварцевого песка / А. В. Сандуляк, Д. В. Орешкин, А. А. Сандуляк [и др.] // Строительные материалы. – 2012. – № 4. – С. 80–83.

14. Функциональная экстраполяция массово-операционной характеристики магнитофореза как основа прецизионного метода контроля феррочастиц / А. А. Сандуляк, М. Н. Полисмакова, Д. В. Ершов [и др.] // Измерительная техника. – 2010. – № 8. – С. 57–60.

15. Пат. 2409425 Рос. Федерация, МПК В03С1/00. Способ определения концентрации магнитовосприимчивых примесей в текучей среде / А. В. Сандуляк, М. Н. Пугачева, А. А. Сандуляк [и др.]. – № 2009123311/03; заявл. 19.06.09; опубл. 20.01.11.

16. Пат. 93305 Рос. Федерация, МПК В03С1/00. Устройство для определения содержания в текучей среде магнитно-восприимчивых примесей (варианты) / А. А. Сандуляк, М. Н. Полисмакова, Д. И. Свистунов [и др.]. – № 2009143382; заявл. 25.11.09; опубл. 27.04.10.

17. Результаты магнитоконтроля ферропримесей полевого шпата / В. А. Ершова, А. В. Сандуляк, А. А. Сандуляк [и др.] // Стекло и керамика. – 2013. – № 12. – С. 37–38.

18. Магнитный «сканирующий» контроль содержания ферровключений в формовочной смеси / А. В. Сандуляк, А. А. Сандуляк, В. В. Самохин [и др.] // Литейщик России. – 2011. – № 4. – С. 37–41.

19. Современный контроль ферропримесей в пищевых ингредиентах: особенности нового метода / А. А. Сандуляк, В. А. Ершова, А. В. Сандуляк [и др.] // Хлебопродукты. – 2013. – № 12. – С. 62–63.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТАМПОНАЖНОГО ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

С. С. Сейтжанов (info@standard-cement.com), Б. Т. Таймасов (taimasovukgu@mail.ru), Б. С. Сейтжанов (info@standard-cement.com), С. А. Некипелов, Г. А. Сулеймбек, ТОО «Стандарт Цемент», Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Республика Казахстан

Ключевые слова: клинкер, тампонажный цемент, электротермофосфорный шлак, консистенция, время загустевания, прочность, энергосбережение

Key words: clinker, oil well cement, electrothermophosphoric slag, consistency, thickening time, strength, energy saving

Объемы добычи углеводородного сырья в Республике Казахстан возрастают с каждым годом. Так, в 2013 г. предполагаемый объем добычи нефти должен составить около 80 млн. т. Растут и объемы потребления специальных тампонажных портландцементов для тампонирования нефтяных и газовых скважин. В настоящее время львиная доля таких цементов ввозится из-за рубежа, поэтому увеличение казахстанского содержания в данной отрасли имеет стратегическое значение. Это позволит уменьшить затраты на тампонирование за счет снижения транспортных расходов на доставку цементов и ликвидации таможенных сборов, повысить казахстанский вклад в нефтяную отрасль, загрузить цементные заводы страны заказами нефтяников.

Цели проведенных исследований – получение тампонажных портландцементов ПЦТ I-50, ПЦТ I-G (ГОСТ 1581-96) [1] с использованием сырьевых материалов ТОО «Стандарт