УДК 666.9.012 DOI: https://doi.org/10.18664/1994-7852.160.2016.69995

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ЦЕМЕНТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Кандидаты техн. наук А.П. Николаев, А.И. Здоров, М.М. Кузнецова,
д-р техн. наук Е.В. Кондращенко

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДІВ КОНТРОЛЮ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ ЦЕМЕНТНОГО ВИРОБНИЦТВА

Кандидати техн. наук О.П. Ніколаєв, А.Й. Здоров, М.М. Кузнецова,
д-р техн. наук О.В. Кондращенко

IMPROVEMENT OF CONTROL METHODS OF MATERIALS CEMENT PRODUCTION PROPERTIES

Cand. of techn. sciences A.P. Nikolaev, A.I. Zdorov, M.M. Kuznetsova,
doct. of techn. sciences E.V. Kondrashchenko

В статье рассмотрены вопросы, связанные с недостаточной оперативностью и информативностью некоторых методов контроля свойств материалов цементного производства. Обоснована возможность экспресс-прогноза стандартной прочности портландцемента путем анализа продуктов его взаимодействия с водой при определенных стандартных условиях. Предложен оригинальный подход к анализу дисперсных свойств цемента, учитывающий доступность его поверхности для воды затворения. Обозначена возможность оценки гидратационной активности цементных минералов путем определения удельного содержания кальция в составе продуктов их гидродеструкции.

Ключевые слова: *экспресс-прогноз, стандартная прочность, минералогический состав, гидратационная активность, гидродоступная удельная поверхность, плотность.*

У цій статті розглянуті питання, які пов'язані з недостатньою оперативністю та інформативністю деяких існуючих методів контролю властивостей матеріалів цементного виробництва. Обґрунтовано можливість експрес-прогнозу стандартної міцності портландцементу шляхом аналізу продуктів його взаємодії з водою при певних стандартних умовах. Запропонований оригінальний підхід до аналізу дисперсних властивостей цементу, який враховує доступність його поверхні для води замішування. Зазначена можливість оцінки гідратаційної активності цементних мінералів шляхом визначення питомого вмісту кальцію в складі продуктів їх гідродеструкції.

Ключові слова: *експрес-прогноз, стандартна міцність, мінералогічний склад, гідратаційна активність, гідродоступна питома поверхня, щільність цементу.*

The article designates the problems connected with insufficient efficiency and practical usefulness of existing control methods of materials of cement production properties. The possibility of the strength standard Express-predict of Portland cement by analysis of the products of its interaction with water under certain standard conditions was substantiated. It was developed the method of dispersion properties analysis of the cement, taking into account the accessibility of its surface to the mixing water. The article considers the problems connected with insufficient efficiency and practical usefulness some of existing control methods of cement production materials properties. It was developed the method of dispersion properties analysis of the cement, taking into

account the accessibility of its surface to the mixing water. It was indicated the possibility of estimating cement minerals hydration activity by identifying specific calcium content in the products of their hidrodestructio.

It was showed an opportunities of using of the proposed methodical complex for optimization of technological processes associated with production and use of Portland cement. It was proved and confirmed the appropriateness of the methodological approach which allows to take into account the permeability of the environment in the process of determining the specific surface of powder materials on example of Portland cement . This approach may be of interest to industries which deal with conversion and using of the disperse products.

Keywords: *Express prediction, standard strength, mineralogical composition, hydration activity, hydrododone specific surface area, density of cement.*

Введение. Эффективность управления производством портландцемента (далее – ПЦ) во многом зависит от своевременности и информативности оценки свойств исходных, промежуточных и конечных материалов. Существующий контроль основных параметров материалов цементного производства не в полной мере удовлетворяет указанным условиям. В первую очередь это относится к значительной длительности (28 суток) установления стандартной прочности (активности) ПЦ, а также к недостаточной определенности в оценке гидратационной активности его минералов. Такая же неопределенность присутствует и в соотношении между значением контролируемой удельной поверхности ПЦ и величиной площади поверхности раздела жидкой и твердой фазы, возникающей после его затворения водой.

Перечисленные выше проблемы не позволяют производителям ПЦ в необходимой мере гарантировать стабильность качества своей продукции.

Постановка цели в общем виде и ее связь с важными научными и практическими задачами. Применяемые в настоящее время методы испытания цементных материалов в своей основе практически не отличаются от использовавшихся аналогов середины прошлого века. Некоторые из них недостаточно адаптированы к условиям современного цементного производства. Данное обстоятельство делает актуальной тему разработки новых подходов к принципам контроля параметров ПЦ, которые могут быть использованы в основе вспомогательных методов анализа его потребительских свойств.

Анализ последних исследований и публикаций. Вопросам совершенствования методов контроля вяжущих свойств портландцемента посвящены работы известных авторов, таких как: А.В. Волженский, П.В. Кривенко, А.А. Пащенко, М.А. Саницкий, М.И. Стрелков, В.В. Тимашев, М.Ш. Файнер, Г.С. Ходаков, З.Б. Энтин, Б.Э. Юдович.

Отдельно можно отметить публикации П.П. Гайджурова, А.Н. Грачьяна, С.Ф. Миндолина, А.П. Николаева, связанные с разработкой методов определения фазового состава портландцементного клинкера (далее – ПЦК) [1-3].

Постановка цели и задач исследования. С целью решения обозначенных выше проблем авторы настоящей статьи поставили перед собой задачу – разработать оригинальный методический комплекс, который должен включать:

- экспресс-прогноз стандартной прочности ПЦ;
- определение величины гидродоступной удельной поверхности цемента;
- экспресс-оценку гидратационной активности цементных минералов.

Основная часть исследований

Прогноз стандартной прочности ПЦ

Само понятие стандартной прочности ПЦ и непосредственное определение ее

величины, как прочности на сжатие специальных цементных образцов в 28-суточном возрасте их твердения, регламентировано соответствующими нормативными документами [4,5].

В свое время А.В. Волженский с соавторами показали, что прочность на сжатие подобных образцов при тех же условиях ее определения зависит от концентрации и структуры успевших образоваться в них гидратных соединений [6]. Данные соединения формируются на основе продуктов гидродеструкции, которая вызвана гидролизно-гидратационными процессами, происходящими при твердении ПЦ.

Авторы настоящей статьи предлагают прогнозировать величину стандартной прочности ПЦ, в зависимости от способности входящих в его состав минералов, к взаимодействию с водой.

Для этой цели разработана методика измерения количества кальция, который при определенных условиях способен перейти в составе продуктов гидродеструкции из ПЦ в жидкую фазу. Причем эти условия эмпирически подобраны таким образом, чтобы степень освоения цемента водой в процессе проведения анализа была соизмерима с аналогичным параметром на момент определении стандартной прочности ПЦ. Принимая во внимание выводы, изложенные в работе [6], такие условия наиболее благоприятны для проявления корреляционной связи между величиной стандартной прочности ПЦ и его способностью к взаимодействию с водой, значение которой и определяют при прогнозе.

Использование кальция в качестве индикатора гидродеструкции обосновано тем, что он входит в состав всех исходных и конечных соединений твердеющей цементной системы.

Приборы, необходимые для внедрения разработанной методики, входят в перечень оборудования цементных лабораторий. Время анализа одной пробы не превышает 25 минут.

Определение величины гидродоступной поверхности ПЦ

Качество ПЦ во многом зависит от его дисперсности, значение которой оценивают по результатам ситового анализа и величине удельной поверхности цементного порошка.

Поверхность измельченного материала представлена совокупностью ее внешних и открытых внутренних частей [7]. Внутренняя часть связана с выходом на поверхность всевозможных объемных дефектов, таких как микротрещины и поры. Обе части – неравноценны по своим свойствам, в том числе и по гидродоступности. Данное обстоятельство определяется тем, что глубина заполнения трещин и пор, а значит, и величина площади контакта с открытой внутренней поверхностью материала зависит от параметров проницаемости используемой жидкости. Актуальность контроля величины гидродоступной части поверхности ПЦ напрямую связана с гетерогенным характером процессов, происходящих при его гидратации.

Принятая методика определения удельной поверхности ПЦ включает оценку его плотности, которая в свою очередь вызывает необходимость измерения объема частиц анализируемого материала [8]. Данное измерение осуществляют с помощью пикнометра Ле-Шателье с использованием керосина в качестве пикнометрической жидкости.

Известно, что значения плотности промышленных цементов, устанавленных с учетом проницаемости керосина, находятся в интервале величин от 2950 до 3150 кг/м^3. Аналогичные определения плотности ПЦ, проведенные в настоящей работе с использованием воды вместо керосина, показали смещение данного интервала в область значений 2750-2950 кг/м^3. Ввиду того, что вода не инертна по отношению материала ПЦ, определения его плотности

проводили также и с добавлением к воде быстродействующих блокираторов гидратации цемента. Введение блокираторов практически не изменило полученные результаты, что можно объяснить достаточно коротким временем контакта анализируемого материала с водой (20-30 с) в процессе непосредственного определения объема частиц ПЦ.

Между значением плотности и получаемыми величинами удельной поверхности порошкообразных материалов существует прямая зависимость [8]. Следовательно, удельная поверхность ПЦ, величину которой определяют с помощью существующей нормативной методики, в большей степени доступна для керосина, а не воды затворения цемента. В таком случае для определения величины гидродоступной удельной поверхности ПЦ с использованием пикнометрического измерения объема его частиц необходима замена керосина на воду либо на другую жидкость с близким значением ее проницаемости. Однако такая замена не решает в полной мере проблему оперативности данного анализа.

Авторами настоящей статьи разработан оригинальный способ определения плотности частиц порошкообразных материалов, значение которой «привязано» к проницаемости воды. Использование данной возможности в рамках существующей нормативной методики измерения удельной поверхности анализируемого материала позволяет оперативно получать результаты, характеризующие его гидродоступную удельную поверхность. Время анализа составляет около 30 минут.

Оценка гидратационной активности цементных минералов

Известно, что вяжущая способность цемента связана со свойствами минералов используемого ПЦК. Гидратационная активность этих минералов зависит от их химического состава и особенностей строения. Причем эти особенности связаны как с кристаллографической упорядоченностью строения минералов ПЦК, так и с ее нарушением. Гидратационная активность минералов во многом определяется всевозможными дефектами их структуры, образующимися при формировании и диспергации данных соединений [9,10].

При обжиге ПЦК и помоле цемента необходим оперативный контроль влияния режима работы эксплуатируемого оборудования на гидратационную активность получаемой продукции.

Авторы настоящей работы предлагают для оценки гидратационной активности цементных минералов использовать величину степени участия кальция в гидродеструкционных процессах, приведенную к единице гидродоступной удельной поверхности анализируемого материала. Данный параметр можно выразить через отношение количества кальция в продуктах гидродеструкции ПЦ к величине его гидродоступной удельной поверхности и к содержанию в нем исходного кальция. Определение количества кальция в продуктах гидродеструкции следует осуществлять при ранее установленных нами условиях прогноза стандартной прочности ПЦ. Время анализа лимитирует длительность ранее изложенных методик.

Выводы из исследования и перспективы, дальнейшее развитие в данном направлении. Внедрение предлагаемого методического комплекса на предприятиях цементной индустрии позволит:

– осуществлять контроль энергоэффективности работы производственного оборудования исходя из требуемых свойств исходных, промежуточных и конечных цементных материалов;

– контролировать обжигаемость цементных сырьевых материалов;

– определять качество портландцементного клинкера и используемых минеральных добавок к цементу;

– своевременно корректировать режим работы технологического оборудо-

вания и обеспечивать стабильность требуемого уровня качества продукции;

– оптимизировать производственные затраты.

Метод экспресс-прогноза стандартной прочности ПЦ может быть использован также при производстве товарного бетона и сборного железобетона, позволяя при этом экономить цемент при обеспечении гарантии качества выпускаемой продукции.

Способ определения удельной поверхности порошкообразных материалов, величина которой доступна для смачивания жидкостью с присущей ей проницаемостью, может представлять интерес для отраслей промышленности, которые имеют дело с переработкой и использованием дисперсной продукции.

Основные положения настоящей статьи подтверждены поисковыми исследованиями промышленных цементов разных производителей, однако окончательные выводы о применимости всего комплекса можно сделать после его апробации в производственных условиях.

Список использованных источников

1. Термомагнитные исследования железосодержащей фазы портландцементного клинкера [Текст]/ П.П. Гайджуров, А.Н. Грачьян, И.Ф. Пономарев, В.В. Бородавкина // Тр. Новочер. полит. ин-та. – Новочеркасск, 1970. – Т. 202. – С. 17 – 21.

2. Миндолин, С.Ф. Концентрационные фазовые переходы в твердых растворах алюмоферритов кальция и их влияние на свойства клинкера [Текст]: автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.11 / Миндолин Сергей Филиппович; Белг. гос. техн. ун-т. – Белгород, 2003. – 24 с.

3. Николаев, А.П. Введение в магнетохимию портландцемента [Текст]: монография / А.П. Николаев, Харьк. нац. акад. город. хоз-ва. – Харьков: ХНАГХ, 2011. – 140 с.

4. DIN EN 197-1: 2008 «Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements».

5. DIN EN 196-1: 2005 «Methods of testing cement-Part 1: Determination of strength».

6. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества [Текст] / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М. : Стройиздат, 1979. – 476 с.

7. Zheng, Yu. Экспериментальные исследования энергоэффективного режима измельчения твердых материалов [Текст] / Yu. Zheng, М.М. Кузнецова, В.Е. Ведь, А.А. Алексина Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 5. – С. 64-67.

8. DIN EN 196-6: 2010 «Methods of testing cement - Part 6: Determination of fineness».

9. Дуда, В. Цемент [Текст] / В. Дуда; ред. Б.Э. Юдовича. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.

10. Лексовский, А.М. Коллективные эффекты в системе дефектов масштаба структурного элемента при деформировании гетерогенного материала регулярного строения [Текст] / А.М. Лексовский, Г.Н. Губанова, В.Е. Юдин, Б.Л. Баскин // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – Вып. 6. – С. 122-127.

Ніколаєв Олександр Петрович, канд. техн. наук, інженер кафедри технологій будівельного виробництва і будівельних матеріалів Харківського національного університету міського господарства ім О.М. Бекетова. Тел. (099)31-36-520. E-mail: apnikolaev46@yandex.ua.
Кондращенко Олена Володимирівна, д-р техн. наук, професор, заведуюча кафедри технологій будівельного виробництва і будівельних матеріалів Харківського національного університету міського господарства ім О.М. Бекетова. Тел. (050)302-48-22.

Здоров Анатолій Йосифович, канд. техн. наук, екс. директор Державного науково-дослідного інституту «Укрдицемент». Тел. (057)343-85-58. E-mail: apnikolaev46@yandex.ua.
Кузнецова Марина Максимівна, канд. техн. наук, старший викладач Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Тел. (099)436-25-72.

Nikolaev Alexandr Petrovich, cand. of techn. sciences (PhD), expert of Department of construction technology and building materials, A. N. Beketov National University of Urban Economy in Kharkov, (099)31-32-520.E-mail: apnikolaev46@yandex.ua.
Kondrashchenko Elena Vladimirovna, Doctor Professor of Department of construction technology and building materials, A. N. Beketov National University of Urban Economy in Kharkov. (050)302-48-22.
Zdorov Anatoly Iosifovich, cand. of techn. sciences (PhD), ex. the Director of the State research Institute "Ukrdicement" (057)343-85-58. E-mail: apnikolaev46@yandex.ua.
Kuznetsova M.M., cand. of techn. sciences (PhD), National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", senior teacher. (099)436-25-72.

Принята 22.03.2016 р.