

DOI: 10.12737/article_59cd0c62ea5830.10657970

Шахова Л.Д., д-р техн. наук, проф.,
Черноситова Е.С., канд. техн. наук, доц.,
Денисова Ю.В., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО ПОРОШКА*

jdenisowa@mail.ru

Рассмотрены основные факторы, влияющие на текучесть цемента в присутствии технологических добавок при помоле. Изучено влияние интенсификаторов помола на реологические свойства цементного порошка. Выполнен корреляционно-регрессионный анализ влияния физико-химических параметров проб цемента на его текучесть. В результате анализа установлено, что текучесть цемента имеет слабую корреляционную зависимость от исследованных переменных, что свидетельствует о влиянии на нее переменного фактора, который пока не оценивается количественно.

Ключевые слова: цементный порошок, интенсификаторы помола, текучесть цемента, корреляционный анализ.

Цементный порошок по классификации структурированных систем, предложенной Н.Б. Урьевым [1], следует отнести к дисперсным системам с конденсационной структурой с обратимыми по прочности контактами между частицами в результате пластической деформации при уплотнении. Наряду с развитой межфазной поверхностью, обуславливающей многие свойства цементных порошков как высокодисперсных систем, важнейшее значение имеют их структурно-реологические свойства: способность к необратимым сдвиговым деформациям (течению), образование обратимо разрушаемых контактов между частицами (структурирование) и др. Переход от свободно-дисперсных структур (аэрированный порошок) к связно-дисперсным системам (после длительного хранения в силосах) кардинальным образом меняет основные структурно-механические свойства, такие как легкоподвижность и текучесть. Структурно-реологические свойства порошков очень важны при таких технологических операциях как гомогенизация, транспортирование по трубам, при выгрузке или загрузке в транспортное средство. Текучесть, по сути, является сочетанием физических свойств материала, условий окружающей среды и оборудования, используемого для переработки и хранения эти материалов [2]. Возможность прогнозирования текучести порошка помогает в предотвращении остановки производства во всех объемных погрузочно-разгрузочных работах.

Проблемы с текучестью цементного порошка возникли в связи с повышенным спросом на тарированный цемент, переходом на технологию помола цемента на линиях замкнутого цикла с сепараторами. Причины ухудшения текучести цементного порошка до сих пор полностью не

поняты. Основной причиной, к которой склоняются многие исследования, является сложное отношение между поверхностной энергией отдельных зерен цемента и потоком тех же частиц. Поверхностная энергия зависит от многих факторов в процессе производства цемента: тонкость помола, тип помольного оборудования, тип вращающихся печей и способ производства (мокрый или сухой), температуры обжига и охлаждения, скорости охлаждения [3].

На текучесть минеральных порошков оказывают влияние множество факторов, к которым следует отнести: размер и форму частиц, содержание влаги, температуру, расход воздуха при аэрационном транспортировании и пр. Размер частиц, форма и распределение частиц по размерам играют важную роль в текучести и других свойствах, таких как насыпная плотность, угол естественного откоса, сжимаемость порошков. Даже небольшое изменение в размере частиц может привести к значительным изменениям подвижности порошков. Снижение размера частиц ведет к снижению текучести данного порошка [4–5]. Чем тоньше размер частиц и больше диапазон распределения частиц по размерам, тем выше силы сцепления и ниже текучесть [1, 6]. Существует несколько эмпирических закономерностей: гидрофобные порошки распыляются лучше, чем гидрофильные; порошки из твердых минеральных пород распыляются лучше, чем из мягких; монодисперсные порошки распыляются лучше полидисперсных. Увеличить текучесть возможно псевдооживлением [7].

При хранении цемента и других порошкообразных материалов в силосах и бункерах нижние слои, находясь под значительным давлением вы-

шележащих слоев, сильно уплотняются [8]. В результате этого материал слеживается, образуя воронки с прочными стенками, что сильно затрудняет выгрузку материала. Слежавшийся материал теряет текучесть, при этом увеличивается угол естественного откоса. Например, угол естественного откоса уплотненного цемента достигает 90° . Объемный вес нижних слоев цемента, лежавшего в силосе около 30 суток, вследствие постепенного уплотнения доходит до $1,7 \text{ т/м}^3$, в то время как верхний слой его при пневматической подаче имеет объемную массу $0,75 \text{ т/м}^3$ и обладает высокой текучестью.

Для придания цементу сыпучести днища силосов оснащаются аэрирующими элементами, которые направляют сжатый воздух в силос. Расход сжатого воздуха на аэрацию цемента в силосе – $0,4 \text{ м}^3/\text{мин}$ на 1 м^2 поверхности, при этом сжатый воздух должен быть обязательно очищен от масла и влаги [9]. При отсутствии должного осушения воздуха в весенне-осенний период в силос может попадать от 1 до 4 кг воды.

Цементы при длительном хранении могут взаимодействовать с влагой и CO_2 , содержащимися в воздухе, с образованием новых продуктов [10]. В результате этого в зависимости от сроков хранения и свойств окружающей среды может в значительной степени снижаться текучесть цемента.

Гидратация поверхности цемента может начаться уже при производстве цемента вследствие обезвоживания гипса в цементной мельнице или при использовании водного раствора интенсификатора при плохой аспирации мельницы. Поглощение воды может продолжаться также и во время хранения свежего цемента в бункере, так как гипс при повышенной температуре ($>42^\circ\text{C}$) продолжает выделять кристаллизационную воду, способствующую гидратации [10]. Исследования [11] показали, что гидратация поверхности может существенно изменять свойства цемента в отношении характеристик текучести и прочности.

Самым действенным способом предотвращения слеживания порошков является модифицирование поверхности частиц с помощью ПАВ, герметизация емкостей для хранения и тщательное осушение аэрационного воздуха.

Целью данного исследования явилось изучение влияния интенсификаторов помола на реологические свойства цементного порошка.

Исследования по текучести цементов и изучение влияния на этот показатель различных факторов проводилась в ходе промышленных испытаний технологической добавки – интенсификатора помола линейки «Литопласт АИ» производства ООО «Полипласт

Новомосковск» на цементной мельнице $4 \times 13,5 \text{ м}$ открытого цикла. Интенсификатор помола подавался на клинкерный транспортер с дозировкой 200 г на 1 тн цемента при выпуске цемента типа ЦЕМ II/A-Ш 32.5Б. Через равные промежутки времени в течение 2-х суток были отобраны 30 проб цемента сразу после выхода из мельницы. Для отобранных проб анализировались основные показатели: температура цемента, химический и вещественный составы, тонкость помола по удельной поверхности и распределению гранулометрического размера частиц. Текучесть цемента проверялась по методике ASTM [12] сразу же после выхода его из мельницы и после охлаждения пробы до комнатной температуры.

В процессе испытаний нарабатывалась партия цемента ЦЕМ II/A-Ш 32.5Б в один силос. В состав цемента ЦЕМ II/A-Ш 32.5Б входил доменный гранулированный шлак, содержание которого нормировано ГОСТ 30108 от 6 до 20 мас. %. Среднее содержание шлака в партии за период испытаний составило 16,5 %. При этом пределы колебания массовой доли шлака составили от 7 до 25 % (табл. 1). Такие значительные колебания были вызваны зависанием шлака в бункере и неравномерностью его подачи в мельницу. Это не могло не сказаться на размолоспособности и текучести цемента. С повышением доли шлака в составе цемента для обеспечения требуемой тонкости помола по остатку на сите № 008 производительность мельницы снижалась на 1–2 тонны.

Температура цемента после мельницы замерялась встроенным датчиком и выводилась на пульт оператора мельницы, удельная поверхность – на приборе Блейна. Гранулометрический состав цемента определялся на приборе ANALYSETTE 22 фирмы FRITSCH. По результатам анализа были выделены массовая доля частиц до 3 мкм, от 3 до 30 мкм, от 30 до 80 мкм и более 80 мкм.

Результаты по изменению физико-химических параметров отобранных проб цемента представлены в табл. 1.

Для изучения взаимосвязей текучести цемента от множества факторов применили метод корреляционно-регрессионного анализа [13]. Этот метод изучает взаимосвязи показателей, когда зависимость между ними не является строго функциональной и искажена влиянием посторонних, случайных факторов. Корреляционно-регрессионный анализ выполнен в модуле Descriptive Statistics, программы STATISTICA.

Корреляционный анализ применяли для количественного определения тесноты и направле-

ния парной взаимосвязи между выборочными переменными величинами (факторами) (P_i) и выходными параметрами $B1$ и $B2$ – текучестью, определенной при различных температурах. Оценку силы связи проводили по шкале Чеддока: слабая – от 0,1 до 0,3; умеренная – от 0,3 до 0,5; заметная – от 0,5 до 0,7; высокая – от 0,7 до 0,9; весьма высокая (сильная) – от 0,9 до 1,0.

Алгоритм в модуле DescriptiveStatistics предусматривает вычисление коэффициента корреляции Пирсона в предположении, что исследуемые переменные распределены по нормальному закону. Результаты корреляционного анализа представлены в табл.2.

Таблица 1

Физико-химические параметры проб цемента

№ пробы	Выходные параметры		Переменные факторы						
	B1	B2	П1	П2	П3	П4	П5	П6	П7
	Текучесть после мельницы, °С	Текучесть при 25 °С, %	Температура цемента после мельницы, °С	Массовая доля шлама в цементе, %	Удельная поверхность цемента, м ² /кг	Доля частиц, мас. %, размером, мкм			
						До 3 мкм	От 3 до 30 мкм	От 30 до 80 мкм	Более 80 мкм
1	42	41	137	14,43	301	11	53,6	27,5	7,9
2	42	33,5	169	14,77	308	9,5	51,6	30,3	8,6
3	42	42,5	140	13,71	320	11,2	47	32,2	9,6
4	30,5	42	140	7,37	303	11,9	54	27,4	6,7
5	39,5	41,5	132	17,05	293	9,6	45,1	31,9	10,7
6	42	56	115	18,1	327	9,7	49,2	31,6	9,5
7	38,5	40	120	17,88	276	8,8	46,1	33,4	11,7
8	45,5	49	115	20,08	314	9,1	51,1	30,6	9,2
9	50	48,5	130	16,32	313	11,7	50,5	30	7,8
10	45	39	110	15,13	288	9,8	48,5	32	9,7
11	35	41	114	19,99	314	10	47,8	32,2	10
12	41	38,5	125	20,11	433	10,5	52,1	30,5	6,9
13	39,5	39,5	136	20,97	429	13,9	55,2	25,9	5
14	48,5	41	144	15,77	271	10,2	49,6	29,7	10,5
15	35,5	42	130	15,8	299	8,6	47,1	32,8	11,5
16	35,5	30,5	165	9,2	282	10,5	53	27,6	8,9
17	45,5	49	130	25,06	291	9,6	53	29,8	7,6
18	44	37,5	125	18,38	237	10,4	45,8	31	12,8
19	42,5	35	130	12,82	290	13,6	53,5	26	6,9
20	39	48,5	124	16,66	277	9,5	49,6	32,6	8,3
21	37,5	39,5	118	16,96	297	10	49,9	31,1	9
22	43,5	46,6	135	21,52	284	10,4	48,7	31,4	9,5
23	45	34	128	20,05	282	9,1	50,7	31,5	8,7
24	28,5	43,5	100	13,68	283	11	50,3	30,3	8,4
25	47	42,5	131	17,77	256	9,2	45,2	33,8	11,8
26	46	38,5	140	16,43	289	10,2	51	30,3	8,5
27	34,5	37	125	15,77	238	7,8	46	34,7	11,5
28	48,5	40	98	14,07	342	12	51,1	29	7,9
29	39	38,5	110	18,58	277	9,7	49,4	31,4	9,5
30	45	42,5	130	10,96	263	9,9	54,6	29,5	6
Среднее значение	41,3	41,3	128,2	16,5	299,2	10,3	50	30,6	9
стандартное отклонение	5,24	5,31	15,6	3,7	42,8	1,34	2,89	2,15	1,82

Коэффициенты парной корреляционной зависимости

Выходной параметр		Переменные факторы*						
		П1	П2	П3	П4	П5	П6	П7
Коэффициент корреляции								
B1	Текучность после мельницы	0,05	0,31	0,01	0,05	0,03	-0,04	-0,03
B2	Текучность при температуре 25 °С	-0,36	0,33	0,08	-0,09	-0,09	0,2	-0,04
Коэффициент детерминации								
B1	Текучность после мельницы	0,0025	0,096	0,0001	0,0025	0,0009	0,0016	0,0009
B2	Текучность при температуре 25 °С	0,13	0,11	0,0064	0,0081	0,0081	0,04	0,0016

*-обозначение переменных факторов в табл. 1

Результаты корреляционного анализа показали, что коэффициенты линейной корреляции двух переменных менялись от -0,04 (фактор П6) до 0,31 (фактор П2) для выходной переменной B1 и от -0,36 (фактор П1) до 0,33 (фактор П2) для переменной B2. То есть, все коэффициенты корреляции показывают слабую зависимость по шкале Чеддока между переменными B1, B2 и факторами (Pi). Таким образом, было выявлено, что ни один из переменных параметров не оказывает существенного влияния на текучность цементного порошка, как при высоких температурах при выходе из мельницы, так и при комнатной температуре.

Для установления одновременной взаимосвязи между выходным параметром B2 (текучность при температуре 25 °С) и несколькими независимыми переменными (Pi) использовали регрессионный анализ линейной корреляции Пирсона [14–15]. Результаты регрессионного анализа показали, что все коэффициенты в уравнении регрессии имеют очень низкие значения, то есть практически каждый переменный фактор имеет незначительное влияние на выходной параметр.

Оценка адекватности расчетной модели зависимости текучности от всех выбранных переменных по критерию Фишера также подтвердила незначимость статистических моделей: во всех рассматриваемых сочетаниях переменных факторов соблюдалось неравенство $F_{расч} < F_{табл}$.

Таким образом, выявить зависимость между текучностью цемента и всеми выбранными переменными параметрами не удалось. Это свидетельствует о том, что на текучность цемента оказывают влияние другие случайные параметры, не учтенные в данном эксперименте.

Несмотря на то, что структурно-реологические свойства цементного порошка, в частности его текучность, играют большую роль для обеспечения бесперебойного выполнения ряда техноло-

гических операций при его производстве и отгрузке потребителю, возможности регулирования и прогнозирования этих свойств, в том числе за счет применения интенсификаторов помола, пока изучены недостаточно.

Результаты корреляционно-регрессионного анализа текучности цемента с интенсификатором помола показывают, что текучность цемента имеет слабую корреляционную зависимость от исследованных переменных, таких как температура цемента после мельницы, содержание шлака и тонкости помола. Очевидно, что на текучность, кроме указанных переменных, оказывает воздействие более сильный фактор, который пока не удастся определить количественно. К такому фактору следует отнести статические заряды, появляющиеся на поверхности частиц в процессе помола.

*Статья подготовлена в рамках Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Урьев Н.Б., Потанин А.А., Текучность суспензий и порошков. М.: Химия, 1992, 256 с.
2. Prescott, J.K., R.A. Barnum, 2000. On Powder Flowability. Pharm. Technology, Oct: 60–84.
3. Флейшер, А.Ю. Оценка эффективности активаторов помола на физико-механические характеристики цемента. Сб. тр. Междунар. конф. CemEnergy: 2013. С. 61–65.
4. Fitzpatrick, J.J., Barringer S.A., Iqbal T. Flow property measurement of food powder sand sensitivity of Jenike's hopper design methodology to the measured values // Food Engineering. 2004. Vol. 61. Pp. 399–405.
5. Fitzpatrick J.J., Ahme L. Food powder handling and processing: Industry problems, knowledge barriers and research opportunities // Chem. Engineering Proc. 2005. Vol. 44(2). Pp. 209–214.

6. Marinelli J., Carson J.W., Solve solids flow problems in bins, hoppers and feeders // Chem. Engineering Proc. 1992. Vol. 88(5). Pp. 22–28.
7. Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Металлургия, 1982, 256 с.
8. Некрасова К.В., Разва А.С., Зыков Е.Г., Василевский М. В. Определение связности сыпучих материалов. Материалы тринадцатой Всеросс. науч.-техн. конференции "Энергетика: экология, надежность, безопасность", Томск: Изд-во ТПУ, 2007. С. 234–238.
9. Зозуля П.В., Никифоров Ю.В., Проектирование цементных заводов. СПб: Синтез, 1995, 445 с.
10. Дубина Э., Планк Й. Влияние вызванного воздействием влажности и CO₂ старения цемента на эффективность действия добавок // Цемент, известь, гипс. 2014. №1. С. 34–39.
11. Sprung C. Effect of storage conditions on the properties of cement. ZKGINTERNATIONAL, 1978. Vol. 6. Pp. 305–309.
12. ASTM C Standard Test Method for Determination of Pack-Set Index of Portland Cement, of 2004 #1565-04.
13. Денисова Ю.В., Черноситова Е.С. Статистический анализ качества песка при геологической разведке нового месторождения // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2012. №3. С. 37–40.
14. Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Наномодификатор для цементных смесей и бетона // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2015. № 5. С. 72–76.
15. Shapovalov, N.A., J.V. Denisova and V.A. Poluektova, 2016. Biocidal research of oxyphenolic modifiers for fungicidal properties // International Journal of Pharmacy & Technology. 2016. Vol. 8. № 4. Pp. 24976–24986.

Информация об авторах

Шахова Любовь Дмитриевна, доктор технических наук, профессор.
E-mail: Luba.shakhova2015@yandex.ru
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

Черноситова Елена Сергеевна, кандидат технических наук, доцент кафедры СиУК.
E-mail: ES-Helen@yandex.ru
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

Денисова Юлия Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры архитектурных конструкций.
E-mail: jdenisowa@mail.ru
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

Поступила в сентябре 2017 г.

© Шахова Л.Д., Черноситова Е.С., Денисова Ю.В., 2017

Shahova L.D., Chernositova E.S., Denisova J.V.
RESEARCH OF INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL ADDITIVES ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CEMENT POWDER

The main factors influencing the fluidity of the cement in the presence of technological additives when grinding are considered. The influence of grinding AIDS on the rheological properties of cement powder is studied. Performed correlation and regression analysis of the influence of physico-chemical parameters of the samples of cement on the flowability. The analysis found that the fluidity of the cement has a weak correlation on the studied variables, indicating the influence of the variable factor not yet quantified.

Keywords: cement powder, cement grinding AIDS, the fluidity of cement, correlation analysis.

Information about the authors

Shahova Lyubov Dmitrievna, DSc., Professor.
E-mail: Luba.shakhova2015@yandex.ru
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Chernositova Elena Sergeevna, Ph.D., Assistant professor.

E-mail: ES-Helen@ yandex.ru.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Denisova Julia Vladimirovna, Ph.D., Assistant professor.

E-mail: jdenisowa@mail.ru.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.

Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in September 2017

© Shahova L.D., Chernositova E.S., Denisova J.V., 2017