

В.Б. ПЕТРОПАВЛОВСКАЯ (victoriapetrov@gmail.com), Т.Б. НОВИЧЕНКОВА, кандидаты техн. наук, В.В. БЕЛОВ, д-р техн. наук, Тверской государственный технический университет; А.Ф. БУРЬЯНОВ, д-р техн. наук, Московский государственный строительный университет

Гранулометрический состав как критерий регулирования свойств дисперсных систем

В последние годы наблюдается тенденция управления качеством вяжущих веществ путем оптимизации зернового состава и его стабилизации в процессе получения в условиях производства. Известно, что тонкость помола и зерновой состав вяжущего определяют строение порового пространства, а значит, и основные физико-механические показатели материалов на их основе.

Подбор зернового состава вяжущего различными исследователями осуществляется путем оптимизации по различным критериям: остатку на сите, величине удельной поверхности, среднему диаметру, тонине помола, определяемой ситовым анализом, содержанию отдельных фракций, эксергетическим характеристикам и др.

По отношению к цементу часто выдвигаются дополнительные требования, характеризующие его качество: водоотделение цементного раствора, темпы твердения, прочность при изгибе, эффективность при пропаривании и др.

В качестве универсального критерия качества вяжущего (цемента) наиболее часто предлагается использовать характеристику его удельной поверхности, определенную по Блэйну. В качестве доказательства специалистами приводятся данные по высокой удельной поверхности высококачественных цементов, произведенных на российских или импортных заводах [1]. В то же время многими исследователями отмечается, что выбор в качестве критерия удельной поверхности вяжущего, даже в сочетании с остатком на сите № 008, не может сегодня решить задачу управления качеством вяжущих веществ. Так, цементы, имеющие одинаковую тонину помола, но полученные в разных измельчительных аппаратах, имеют и разные технические свойства – водоупотребность, прочность в ранние сроки твердения и др. [2].

Кроме того, при выборе в качестве основного критерия удельной поверхности для достижения ее высоких показателей приходится значительно увеличивать энергозатраты на помол, тем самым увеличивая стоимость готового продукта, хотя и в этом случае могут не обеспечиваться требования потребителя [1].

Более точным критерием может являться средний размер частиц в составе вяжущего. Он может быть рассчитан математически или определен опытным путем на современных средствах измерения. При этом в качестве параметра может быть выбран среднеарифметический, среднегеометрический или гармонический средний диаметр частиц в составе вяжущего. Если частица имеет несферическую форму, для которой используются формулы расчета среднего диаметра, то вводится понятие геометрического коэффициента формы, с помощью которого неправильную форму частиц приводят к сферической.

Наиболее полную информацию о гранулометрическом составе вяжущих дают дифференциальные кривые распределения $f(x)$, т. е. плотности вероятностей, и интегральные кривые распределения $F(x)$. Они характеризуют распределения частиц вяжущего с эквивалентным диаметром x и их гранулометрический состав. Функции $f(x)$ и $F(x)$ имеют следующую взаимосвязь:

$$F(x) = \int_0^x f(x) dx.$$

Математическим описанием распределения частиц по размерам в составе порошков занимались многие исследователи, предложены различные уравнения для описания функций распределения [3]. Знание закона распределения размеров частиц в составе сырьевых порошков позволяет решать теоретические и прикладные задачи:

- обоснованно экстраполировать дисперсный состав по всему необходимому диапазону размеров частиц, главным образом в самых мелких фракциях;
- вычислять распределение частиц по их поверхности, числу частиц, объему и др.;
- обоснованно выбирать средние показатели, характеризующие порошки;
- более точно производить технические расчеты;
- упростить исследование на моделях.

Наиболее широкое распространение получила формула Розина–Раммлера–Шперлинга–Беннета (сокращенно Розина–Раммлера), описывающая функцию распределения:

$$G(r) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{r}{r_0}\right)^n\right],$$

где r_0 – характеристический размер зерна цемента; n – коэффициент равномерности его зернового состава [4].

Однако во многих работах теоретически и экспериментально доказывается, что уравнения Розина–Раммлера к высокодисперсным составам применять нельзя. Логарифмически нормальный закон распределения А.Н. Колмогорова имеет большие преимущества для описания распределения дисперсных систем по сравнению с законом Розина–Раммлера:

$$\frac{dD}{dx} = f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \cdot \frac{1}{x} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln x_0)^2}{2 \ln^2 \sigma}\right],$$

где $\frac{dD}{dx}$ – частота наблюдения величины x ; x – размер частиц; x_0 – медиана распределения; σ – стандартное отклонение (среднее квадратическое).

Для гипсового полугидрата предложено уравнение, которое позволяет по известному весовому распределению найти распределение числа частиц [4].

Согласно исследованиям гранулометрического состава цементов методом лазерной гранулометрии установлено [1], что большинство отечественных цементов представляет полифракционный мономодальный продукт, отвечающий классическому виду нормального закона распределения. Тогда как зарубежные цементы представляют собой бимодальную смесь частиц, т. е. систему, имеющую в распределении две моды.

Исследования гипсовых вяжущих веществ также показали, что получение оптимального бимодального распределения частиц в составе вяжущего (рис. 1) обеспечивает наиболее выгодные показатели его качества, в первую очередь прочность в разные сроки твердения (раннюю и конечную прочность согласно требованиям ГОСТа).

Как показали многочисленные исследования, гранулометрический состав вяжущих во многом определяет прочность затвердевшего камня. При корректировании состава необходимо учесть, что прочность дисперсных систем, к которым относятся и неорганические вяжу-

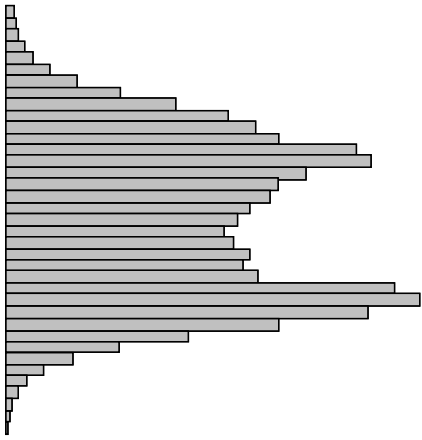


Рис. 1. Бимодальное распределение частиц в составе безобжигового гипсового вяжущего

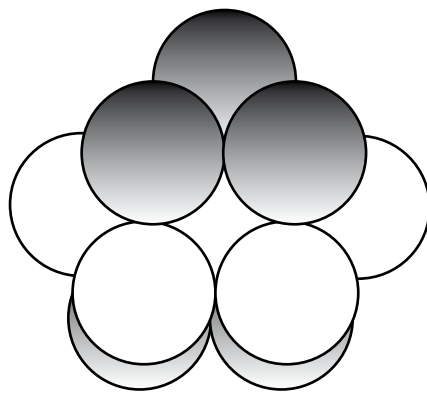


Рис. 2. Координационные элементы структуры регулярной плотнейшей укладки сферических частиц вяжущего

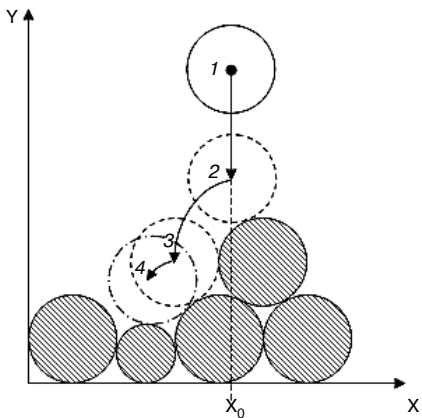


Рис. 3. Схема движения сферической частицы при стохастической упаковке: 1 – начальное положение частицы; 2 – положение частицы при первом контакте; 3 – неустойчивое положение; 4 – устойчивое положение в точке пересечения трех поверхностей

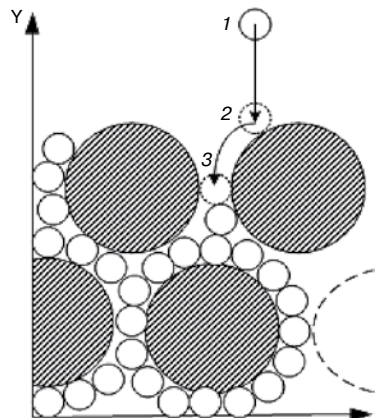


Рис. 4. Схема движения сферической частицы при регулярной упаковке: 1 – начальное положение частицы; 2 – положение частицы при первом контакте; 3 – устойчивое положение в точке пересечения трех поверхностей

щие, состоящие из частиц твердого вещества, определяется также прочностью частиц, образующих материал, числом контактов между частицами твердой фазы и средней прочностью отдельного контакта [5]. Следовательно, оптимизация гранулометрического состава должна проводиться из условия обеспечения наибольшего количества фазовых контактов между твердыми частицами вяжущего. Количественной характеристикой, отражающей число фазовых контактов, может служить одна из фундаментальных топологических величин – координационное число. Оно определяется количеством частиц (зерен), соприкасающихся с центральной частицей (зерном), по отношению к его ближайшему окружению, т. е. числом частиц в ближайшем окружении центральной частицы (рис. 2). Величина координационного числа является безразмерной, усредненной характеристикой и зависит от плотности упаковки.

Плотность определяется характером упаковки. При стохастической упаковке частиц вяжущего (рис. 3) чем больше плотность упаковки элементов структуры, тем большее их число будет в ближайшем окружении центральной частицы. При регулярной упаковке бимодальной системы (рис. 4) суммарное координационное число будет определяться соотношением средних диаметров крупных и мелких частиц (фракций) [6].

В настоящее время для гранулометрического анализа вяжущих используются различные методы: сухой и мокрый расев на аналитических ситах, седиментационные, микроскопию, лазерная дифракция и др. Метод лазерной дифракции представляется одним из наиболее

эффективных. Однако необходимо иметь в виду, что и он имеет определенные упрощения. Можно оценивать тот или иной порошок только по усредненным значениям: использование суспензии для измерения зависимости интенсивности рассеянного света от угла рассеяния не позволяет достоверно оценить реальные порошки вяжущего, особенно гипсового, склонного при помолу к когезионному слипанию и образованию глобул.

Присутствие таких агрегатов в составе порошков может оказать существенное влияние на технические свойства вяжущих ввиду того, что создаются предпосылки для формирования максимального количества именно кристаллизационных контактов.

Поэтому регулирование и оптимизация гранулометрического состава вяжущих систем требуют использования не только анализа, но и математического аппарата, в первую очередь моделирования. Это связано прежде всего со сложностью процессов, протекающих в реальных системах, особенно если проектируется состав вяжущего на нескольких структурных уровнях. Такой подход особенно актуален для безобжиговых гипсовых систем, в основу создания которых положен принцип целенаправленного управления структурообразованием за счет использования оптимизированного гранулометрического состава вяжущего [5].

Таким образом, регулирование и оптимизация гранулометрического состава вяжущих методами моделирования позволяет повысить их качество и эффективность, значительно сократив при этом затраты на их производство.

сократив при этом затраты на их производство.

Ключевые слова: вяжущие вещества, оптимизация, гранулометрический состав.

Список литературы

1. Сивков С.П. Современные тенденции в производстве цемента в РФ // Российский ежегодник СССР. 2011. С. 76–80.
2. Гаркави М.С., Артамонов А.В. и др. Цементы центробежно-ударного измельчения // Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии. Материалы XV академических чтений РААСН. Казань. 2010. С. 24–27.
3. Петропавловская В.Б., Бурьянов А.Ф. и др. Оптимизация внутренней структуры дисперсных систем негидратационного твердения // Строительные материалы. 2010. № 7. С. 22–23.
4. Zvereva N.A., Valtisfer V.A. Internal structure of a powder during of its compacting // 14 International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA. Praha (Czech Republic). 2000. P. 63.
5. Петропавловская В.Б., Новиленкова Т.Б. и др. Использование отходов природного гипсового камня в производстве безобжиговых материалов // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 28–30.
6. Белов В.В. и др. Модификация структуры и свойств строительных композитов на основе сульфата кальция. М.: Де Нова, 2012. 196 с.