

УДК 691.542 (574)

## **Применение механической активации в технологии цемента низкой водопотребности**

*Д.О. БАЙДЖАНОВ, д.т.н., профессор кафедры ТСМиИ,  
Д.Т. ТОКАНОВ, н.с. КазМИРР,  
У.И. СЕМЕНОВА, ст. гр. С 07-4,  
Карагандинский государственный технический университет*

**Ключевые слова:** цемент, технология, механоактивация, модификатор, водопотребность, пластификатор.

Основное отличие цемента низкой водопотребности (ЦНВ) от обычного цемента состоит в эффекте пластификации (ЭП) при затворении их водой [1]. При добавлении модификатора пластифицирующего действия к обычному цементу пластифицирующий эффект (ПЭ) тоже наблюдается, однако первым условием неравенства ЭП>ПЭ является качественное отличие ЦНВ от обычного портландцемента. Установлены четыре необходимых условия для достижения высокого качества ЦНВ.

Исследованиями, проводимыми НИИцементом, ВЭА «Полигод» и НИИЖБ (г. Москва) с целью определения формирования цемента низкой водопотребности в процессе помола по эндотермическому эффекту (ЭЭ), была установлена химическая реакция между портландцементным клинкером и модификатором. Это является **первым** технологическим требованием получения ЦНВ [1].

Следует принять во внимание тот факт, что между модификатором и портландцементным клинкером происходит химическая реакция, то есть химическая адсорбция (хемосорбция), при которой, по данным [2], выделяется тепло в количестве 10-100 ккал/моль. На наш взгляд, понижение температуры портландцементного клинкера на 2-3 °С в процессе их совместного помола с модификатором происходит вследствие образования тонких фиксированных пленок модификатора на поверхности частиц портландцементного клинкера. Это приводит к снижению трения между частицами портландцементного клинкера в процессе их модифицирования и, как следствие, к некоторому снижению его температуры. Все процессы, протекающие во время механохимического взаимодействия материалов, при их совместном помоле, являются экзотермическими и происходят с выделением теплоты.

Далее в [1] утверждается, что другие компоненты, такие как гипс и минеральные добавки, остаются в механохимическом процессе пассивными, поскольку существует линейное снижение эндотермического эффекта в течение прироста содержания этих компонентов. Кроме того, разработанный Б.Э. Юдовичем и И.Е. Скляренко оптический метод определения свободного модификатора в ЦНВ позволил установить, что эффект пластификации проявляется только в отсутствие свободного модификатора в ЦНВ. Это является **вторым** технологическим условием производства высококачественного ЦНВ [3].

Продолжая цитировать, отметим, что для предотвращения остатка свободного модификатора в ЦНВ и перехода эффекта пластификации в пластифицирующий эффект, необходимо поддерживать соотношение между количеством вводимого модификатора и удельной поверхностью готового ЦНВ. Чем больше вводимое количество модификатора, тем больше должна быть удельная поверхность ЦНВ. Это **третье** условие производства качественного ЦНВ. Постоянство качества портландцементного клинкера и модификатора, а также рациональный подход к загрузке мелющих тел и механическому режиму работы мельницы необходимы для производства ЦНВ. Если на стадии плакирования активных зон модификатором указанное соответствие достигнуто, то полученный ЦНВ может храниться неограниченное время в таре, предотвращающей попадание влаги. Это **четвертое** условие достижения высокого качества ЦНВ.

Принимая во внимание изложенную выше концепцию формирования ЦНВ в процессе помола, возникает необходимость внесения некоторых дополнений, связанных с уточнением процессов, протекающих при механохимическом взаимодействии материалов. Так, исследуя механизм действия суперпластификаторов в цементных системах, В.Г. Батраков пришел к выводу о том, что в неводной среде они не могут адсорбироваться на клинкерных минералах [4].

Действительно, в неводной среде на поверхность цементных частиц суперпластификатор адсорбироваться не будет, так как для этого отсутствуют адсорбционные условия. Необходимым предварительным условием осуществления взаимодействия, по нашему мнению, является образование свободных валентностей на поверхности частиц портландцементного камня, которые могут образоваться только при его разрушении в процессе помола. Это можно отнести к варианту приготовления ЦНВ на чистом портландцементном клинкере. Однако как объяснить тот факт, что в присутствии минеральной добавки на ее поверхности не происходит адсорбции модификатора? Мы считаем, что как клинкерные, так и минеральные частицы наполнителя подвергаются механической активации при помоле, а это влечет за собой образование свободных валентностей, которые так же, как и свободные валентности на поверхности клинкера, являются активными центрами сорбции. При помоле портландцементного клинкера с минеральной добавкой и модификатором были получены результаты, свидетельствующие о том, что происходит одно-

временное протекание нескольких параллельных процессов, а именно:

а) скалывание поверхностного слоя или частичное разрушение частиц портландцементного клинкера и минеральной добавки;

б) покрытие сколов и вновь образованных поверхностей частиц, со свободной валентностью молекулами модификатора;

в) агрегация промежуточного продукта помола в комплексы, представляющие собой смесь осколков портландцементного клинкера и минеральной добавки, с образованием внешней поверхности, покрытой модификатором (рисунок).

По своей важности последний процесс также можно отнести к **новому** обязательному условию, необходимому для получения качественного ЦНВ. Так, с применением интерпретации данного пункта становится понятным, почему ЦНВ одного и того же состава может иметь различную определенную шкалу прочности.

Например: ЦНВ-50 прочностью 50 МПа можно характеризовать как продукт механохимического взаимодействия компонентов, основную часть которого представляют зерна размолотого портландцементного клинкера с поверхностью, покрытой модификатором, а ЦНВ-50 прочностью 70 МПа может быть представлен как продукт.

В пользу этого предположения говорит тот факт, что ЦНВ с минеральной добавкой характеризуется такими же гидрофобными свойствами, как и ЦНВ на чистом портландцементном клинкере. В любом другом случае наблюдалась бы картина отслоения минеральной части ЦНВ из его состава из-за их хорошей смачиваемости водой при проведении испытаний на гидрофобность.

Схема агрегации частиц портландцементного клинкера и минеральной добавки МД при их совместном помоле с модификатором (М) представлена на рисунке.



Агрегация промежуточного продукта помола в комплексы

С позиции физико-химического взаимодействия безводная поверхность цементных частиц, активизированных в процессе помола, имеет больший электрический заряд, чем поверхность гидратированной цементной частицы, что способствует лучшему взаимодействию модификатора и активного основания [5].

Анализируя процесс помола, удалось установить, что количество модификатора, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к производству качественного ЦНВ, зависит не только от величины удельной поверхности полученного ЦНВ, но и от удельной поверхности частиц, имеющих свободную валентность.

Простой расчет показывает, что в том случае, ко-

гда измельчаемая частица имеет форму, приближенную к форме шара, ее площадь поверхности составляет  $S_{ш} = 4\pi R^2$ . Если в процессе механического действия он раскалывается по плоскости, проходящей через диаметр, то дополнительный прирост удельной поверхности будет выражаться формулой  $S_{кр.} = 2\pi R^2$ . Соотношение этих величин  $S_{кр.}/S_{ш.} = 2\pi R^2/4\pi R^2$  показывает, что удельная поверхность при расколе частицы на две части по ее диаметру будет возрастать в 0,5 раза. Так, при исходной удельной поверхности портландцементного клинкера, равной  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ , уже в начале помола мы получим прирост удельной поверхности на  $150 \text{ м}^2/\text{г}$  и общую удельную поверхность, равную  $450 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Однако, как свидетельствует опыт, резкий рост удельной поверхности портландцементного клинкера при помоле не позволяет получать ЦНВ. Можно предположить, что процесс формирования ЦНВ происходит в несколько особых последовательных стадий, а именно: разрушение частиц портландцементного клинкера происходит не по диаметру, а по сегментному радиусу и площадь скола вновь образованной поверхности развивается не так быстро, как при полном разрушении частиц [4]. Это говорит о том, что при производстве ЦНВ наиболее значимым фактом механического воздействия на частицу портландцементного клинкера является процесс, совмещающий в себе удар и трение, приводящий к скалыванию и вскрытию верхнего слоя частиц ПК.

На вскрытую поверхность частиц портландцементного клинкера и минеральной добавки осаждаются молекулы модификатора. При таком механизме взаимодействия модификатора, портландцементного клинкера и минеральной добавки поверхность частиц уменьшается и происходит перераспределение гранулометрического состава в сторону уменьшения их диаметра. Таким образом, с помощью совместного действия удара и трения с течением времени происходит модифицирование поверхности портландцементного клинкера и минеральной добавки.

На основании этого можно предположить, что

увеличение удельной поверхности не связано жесткой зависимостью с количеством модификатора, необходимого для формирования ЦНВ.

Если считать, что количество модификатора жестко связано с удельной поверхностью полученного ЦНВ, то возникает противоречие в трактовке условий получения ЦНВ и получаемых результатов. В таком случае ЦНВ с минеральной добавкой не будет отвечать обязательному первому и четвертому условиям, необходимым для получения ЦНВ, поскольку минеральная добавка остается в этом процессе пассивной.

Затрагивая вопрос различия эффекта пластификации и пластифицирующего эффекта, можно допустить предположение, что при безводном контакте модификатора с минеральной добавкой и портландцементным клинкером решающую роль играют свойства вновь открытой поверхности, приводящие к хемосорбции модификатора на поверхности частиц минеральной добавки и портландцементным клинкером, а не адсорбционная активность минералов, которая проявляется при взаимодействии модификатора и гидратирующего портландцементного клинкера в водной среде. При безводном взаимодействии компонентов нарушается количественная последовательность, выстроенная в порядке убывания адсорбирующей способности модификатора на минералах портландцементного клинкера, что приводит к ее равномерному распределению на поверхности портландцементного клинкера и минеральной добавки. По нашему мнению, равномерное распределение модификатора на поверхности всех участвующих в процессе помола компонентов вносит наиболее существенный вклад в различие между эффектом пластификации и пластифицирующим эффектом.

Подводя итоги по обсуждению теоретических аспектов проблемы формирования ЦНВ в процессе помола, можно сделать вывод, что единого мнения по многим обсуждаемым вопросам на сегодняшний день нет, продолжается активное формирование новых взглядов на протекающий при этом механохимический процесс.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдович Б.Э. Цемент низкой водопотребности – вяжущее нового поколения // Наука и техника. М., 1994. С.15-18.
2. Яворский Б.М., Дегладо А.А. Справочник по физике для инженеров и студентов вузов. М.: Наука, 1968. 939 с.
3. Тр. НИИЦементов «Вяжущие низкой водопотребности (химия, технология производства и применение)». Вып. 104. 1992. 224 с.
4. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1990. 400 с.