

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каолины Украины: справочник / Ф. Д. Овчаренко, Н. Н. Круглицкий, Ю. А. Русько [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1982. – 368 с.
2. Пашенко А. А., Свидерский В. А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии. – Киев: Техника, 1988. – 136 с.
3. Мережко Н. В. Свойства и структура наполненных кремнийорганических покрытий. – Киев: Киевский гос. торг.-экон. ун-т, 2000. – 257 с.
4. Караваев Т. А., Свидерский В. А. Дисперсность и структура каолинов украинских месторождений // *Керамика: наука и жизнь*. – 2012. – № 1–2. – С. 4–10.
5. Sviderskiy V., Karavayev T. Composition and Physical-Chemical Properties of Ukrainian Kaolins Surface // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – Vol. 7, № 2. – P. 197–203.
6. Ходаков Г. С. Метод измерения удельной поверхности порошков по фильтрации газа // *Коллоидный журнал*. – 1995. – Т. 57, № 2. – С. 280–282.
7. Дерягин Б. В., Захаева Н. Н., Талаев М. В. Прибор для определения коэффициента фильтрации и капиллярной пропитки пористых и дисперсных тел. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 11 с.
8. Гидрофобный вспученный перлит / А. А. Пашенко, М. Г. Воронков, В. А. Свидерский [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1977. – 204 с.
9. Эме Ф. Диэлектрические измерения. – М.: Химия, 1974. – 413 с.
10. Свойства поверхности карбонатных наполнителей / Т. А. Караваев, В. А. Свидерский, И. В. Земляной // *Вестник Черкасского гос. технол. ун-та. Сер. Технические науки*. – 2012. – № 4. – С. 95–100.

## **ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ИНТЕНСИФИКАТОРЫ ПОМОЛА ДЛЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ**

***С. В. Котов (kottoffser@gmail.com), С. П. Сивков,  
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва***

**Ключевые слова:** интенсификаторы помола, портландцемент с минеральными добавками  
**Key words:** grinding aids, cement with added limestone

В настоящее время мировой выпуск портландцемента оценивается в 3400 млн. т [1]. Несмотря на столь значительный объем производства, технология получения портландцемента остается недостаточно энергоэффективной. Энергозатраты составляют примерно 110 кВт·ч на тонну портландцемента, причем около 30% расходуется на подготовку сырьевых материалов и приблизительно 40% – непосредственно на процесс получения портландцемента из цементного клинкера [2, 3].

Наиболее доступный способ снижения энергозатрат на измельчение портландцемента – использование интенсификаторов помола, повышающих размолоспособность и улучшающих общий процесс измельчения материала. В качестве интенсификаторов помола чаще всего применяют алканолламины (диэтанолламин, триэтанолламин, триизопропанолламин), гликоли (полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, диэтиленгликоль), а также поверхностно-активные вещества (ПАВ), обычно выполняющие роль пластификаторов растворных и бетонных смесей (технические лигносульфонаты, полинафталинсульфонаты, поликарбоксилаты, полиакрилаты и др.). Количество вводимых интенсификаторов помола, как правило, не превышает 0,02–0,08% от массы цемента.

Действие интенсификаторов помола объясняется двумя механизмами. Первый механизм базируется на адсорбционном действии интенсификаторов помола, направленном на уменьшение прочности твердых тел вследствие снижения энергии, необходимой для образования новой поверхности частиц материала; данный эффект называют эффектом П. А. Ребиндера. Второй механизм связан с нейтрализацией некомпенсированных электрических зарядов, образующихся при разрыве химических связей в структуре материала при его измельчении. К добавкам, снижающим прочность твердых тел, относят различные ПАВ, а к добав-

кам, нейтрализующим заряды, – алканоламины с высоким дипольным моментом молекулы и полигликоли.

В качестве интенсификаторов помола цемента должны быть эффективны соли органических кислот, а именно растворы солей электролитов, ацетаты и формиаты, имеющие крупные анионы, которые способны компенсировать свободные заряды на поверхности частиц измельчаемого материала, улучшая тем самым размолоспособность цемента. Можно предположить, что наиболее эффективный интенсификатор помола должен совмещать оба механизма действия, направленных на повышение размолоспособности материала. Синтез такого соединения возможен путем смешивания интенсификаторов помола, различающихся механизмом действия при измельчении материала.

Серьезная технологическая проблема – измельчение портландцемента с минеральными добавками, одной из которых является известняк. Поскольку известняк размалывается легче, чем цементный клинкер, происходит переизмельчение добавки при недостаточном измельчении клинкерной составляющей портландцемента. На поверхности частиц известняка концентрация зарядов выше, чем на поверхности частиц цементного клинкера [4]. Высокая заряженность обуславливает налипание частиц минеральной добавки на поверхность мелющих тел, что значительно ухудшает процесс измельчения цементов с добавкой известняка. В результате ухудшаются строительно-технические свойства получаемого цемента, особенно активность и прочность на ранних этапах твердения.

Интенсификаторы помола способны облегчить процесс измельчения цементов с минеральными добавками, повысив степень измельчения их клинкерной составляющей.

В данной работе исследовано влияние интенсификаторов помола различного состава на процесс измельчения и свойства портландцемента, содержащего 10 мас. % известняка. В качестве интенсификаторов помола были выбраны следующие соединения: триэтаноламин (ТЭА) в виде водного раствора с концентрацией активного вещества 80%, гиперпластификатор поликарбоксилатного типа, выполняющий функции ПАВ, в виде водного раствора с концентрацией активного вещества 25%, водный раствор соли-электролита – ацетата кальция (АК) с концентрацией активного вещества 25%, а также синтезированные многокомпонентные интенсификаторы помола следующего состава:

<b>Марка интенсификатора</b>	<b>Состав</b>
ИП-1 .....	25 мас. % ПАВ + 75 мас. % ТЭА
ИП-2 .....	25 мас. % ПАВ + 75 мас. % раствора АК
ИП-3 .....	25 мас. % ТЭА + 75 мас. % раствора АК

Были использованы клинкер ОАО «Себряковцемент», природный гипсовый камень и природный белый известняк. Помол цемента осуществляли в лабораторной мельнице АПР, принцип работы которой аналогичен принципу работы мельницы Цейзеля. Удельную поверхность материала определяли методом воздухопроницаемости на поверхностимере ПМЦ-500, гранулометрический состав измельченных цементов – на лазерном гранулометре MasterSizer, тепловыделение при гидратации цементов – на дифференциальном калориметре. Для исследования прочностных характеристик цементного камня формовали образцы-балочки размером 10×10×30 мм из цементного теста с постоянным В/Ц 0,3. Оптимальная концентрация вводимых интенсификаторов помола составляла 0,04% от массы измельчаемого материала.

Результаты определения удельной поверхности портландцементов показали, что удельная поверхность портландцементов, измельченных в течение 5 мин с введением 0,04% интенсификаторов помола всех типов, практически не отличается от удельной поверхности исходного портландцемента (табл. 1).

Анализ гранулометрических характеристик измельченного в течение 5 мин портландцемента (табл. 2, рис. 1) дает основание утверждать, что интенсификаторы помола оказывают существенное влияние на фракционный состав портландцемента. Действие индивидуальных интенсификаторов помола направлено на повышение степени измельчения клинкерной составляющей портландцемента, что выражается в увеличении содержания фракции 5–30 мкм по сравнению с ее содержанием в исходном портландцементе. ТЭА следует рассматривать как наиболее эффективный индивидуальный интенсификатор помола портландцемента.

Многокомпонентные интенсификаторы помола интенсифицируют измельчение клинкерной составляющей портландцемента эффективнее, чем индивидуальные соединения. Об

этом свидетельствует не только повышение содержания в портландцементе средней фракции 5–30 мкм, но и более одномодальные гранулометрические кривые (см. рис. 1, б). Наиболее эффективно улучшает гранулометрический состав портландцемента многокомпонентный интенсификатор помола ИП-3 на основе ТЭА и раствора АК.

Т а б л и ц а 1

**Удельная поверхность измельченного портландцемента**

Время измельчения, мин	Удельная поверхность портландцемента, м <sup>2</sup> /кг						
	без интенсификатора помола	ПАВ	ТЭА	АК	ИП-1	ИП-2	ИП-3
1	232	223	212	238	237	233	232
2	289	298	275	307	290	303	304
3	341	344	330	353	349	339	353
4	382	379	368	389	393	380	386
5	411	412	395	404	414	410	414

Т а б л и ц а 2

**Гранулометрические характеристики портландцемента**

Интенсификатор помола	Средний размер частиц, мкм	Содержание фракции, %		
		менее 5 мкм	5–30 мкм	более 30 мкм
Без интенсификатора	22,02	24,42	51,86	23,72
ПАВ	20,22	23,10	54,08	22,82
ТЭА	19,63	20,52	57,51	21,97
АК	22,06	22,29	52,20	25,51
ИП-1	21,86	19,76	56,84	23,40
ИП-2	22,78	20,30	54,53	25,17
ИП-3	17,57	21,61	60,05	18,34

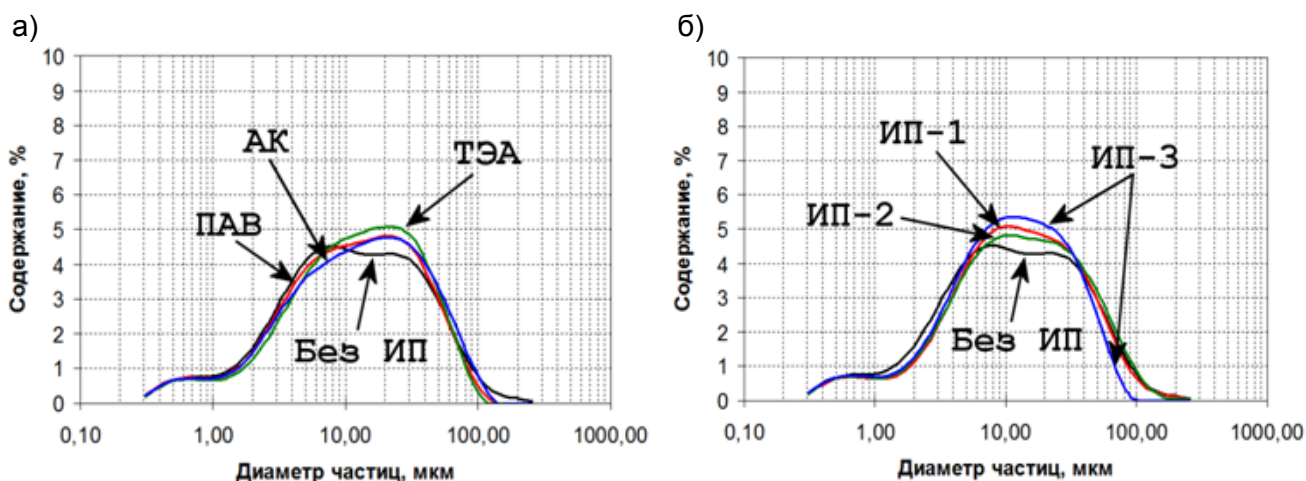


Рис. 1. Влияние интенсификаторов помола на гранулометрический состав портландцемента:  
а – индивидуальные интенсификаторы; б – многокомпонентные интенсификаторы

Оптимизация гранулометрического состава портландцемента, направленная на увеличение содержания фракции 5–30 мкм, чрезвычайно важна, поскольку именно эта фракция оказывает определяющее влияние на марочную прочность портландцемента.

Улучшение гранулометрического состава и повышение степени измельчения клинкерной составляющей портландцемента при введении интенсификаторов помола способствуют улучшению прочностных характеристик данного материала по сравнению с аналогичными характеристиками исходного портландцемента (табл. 3). Ранняя прочность цементного камня на основе портландцементов, измельченных с введением интенсификаторов помола, содержащих раствор АК, при твердении в течение 2 сут превышает раннюю прочность исходного

портландцемента на 27–38%. Повышение прочности цементного камня на основе портландцемента, измельченного с введением интенсификаторов помола всех типов, при твердении в течение 28 сут на 8–12% по сравнению с прочностью исходного портландцемента свидетельствует об увеличении степени измельчения клинкерной составляющей портландцемента за счет действия интенсификаторов помола.

Т а б л и ц а 3

**Прочностные характеристики портландцемента**

Время твердения, сут	Прочность при сжатии портландцемента, МПа						
	без интенсификатора помола	ПАВ	ТЭА	АК	ИП-1	ИП-2	ИП-3
2	49,3	50,7	51,5	62,8	52,4	67,9	68,2
28	87,7	95,3	96,1	98,6	97,8	97,6	98,0

Увеличение ранней прочности портландцементов, измельченных с введением интенсификаторов помола на основе раствора АК, можно объяснить тем, что данная соль выполняет роль ускорителя твердения цемента. Это подтверждают результаты анализа тепловыделения портландцементов при твердении в течение 48 ч (рис. 2).

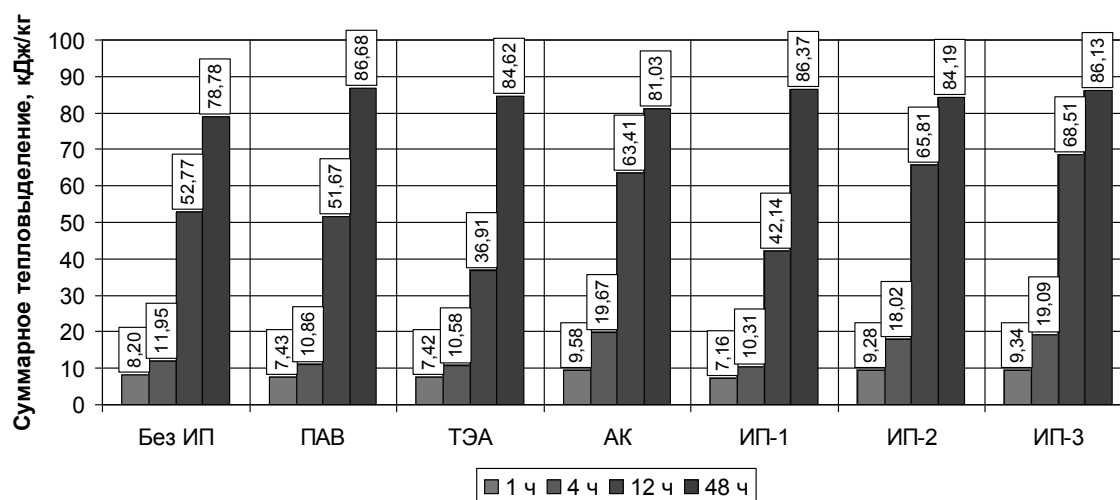


Рис. 2. Влияние интенсификаторов помола на тепловыделение при гидратации портландцемента

Наибольшее увеличение активности и, соответственно, тепловыделения при гидратации по сравнению с аналогичными характеристиками исходного портландцемента наблюдается в период с 4 до 12 ч гидратации у портландцементов, измельченных с интенсификаторами помола на основе раствора АК. При твердении в течение 4 ч тепловыделение возрастает примерно в 2 раза, а в течение 12 ч – на 20–30%. Увеличение тепловыделения при твердении в течение 48 ч у портландцементов, измельченных с введением интенсификаторов помола всех типов, на 3–10% по сравнению с тепловыделением исходного портландцемента также свидетельствует о повышении степени измельчения клинкерной составляющей портландцемента.

Предположение о том, что многокомпонентный интенсификатор помола, объединяющий два индивидуальных интенсификатора, различающихся преобладающим механизмом действия при измельчении, эффективнее индивидуальных интенсификаторов помола, подтвердилось. Примером такого соединения может служить интенсификатор ИП-1. Однако наиболее эффективным многокомпонентным интенсификатором помола портландцемента оказался интенсификатор ИП-3. Механизм действия раствора АК в целом схож с механизмом действия алканоламина ТЭА, также входящего в состав данного многокомпонентного интенсификатора помола. Эффективность интенсификатора помола ИП-3 при измельчении портландцемента с минеральной добавкой (известняком) можно объяснить разной ионной силой его компонентов. Более активный компонент (раствор АК) взаимодействует с известняком, нейтрализуя заряды на поверхности его частиц, что существенно облегчает процесс измельчения портландцемент-

та. Менее активный алканоламин ТЭА после нейтрализации зарядов на поверхности частиц известняка взаимодействует непосредственно с частицами клинкерной составляющей портландцемента, интенсифицируя процесс их измельчения. Таким образом, реализуется ступенчатый механизм действия многокомпонентного интенсификатора помола при измельчении портландцемента.

Резюмируя вышеизложенное, можно сделать вывод о том, что наиболее эффективно интенсифицируют процесс измельчения портландцемента интенсификаторы помола, механизм действия которых основан на нейтрализации некомпенсированных зарядов на поверхности частиц измельчаемого материала. Наиболее эффективен многокомпонентный интенсификатор помола ИП-3. Его использование позволяет без заметного увеличения удельной поверхности портландцемента уменьшить средний размер частиц до 17,57 мкм по сравнению с 22,02 мкм у исходного портландцемента. Интенсификатор помола ИП-3 повышает степень измельчения клинкерной составляющей портландцемента, что выражается в значительном (на 47%) снижении содержания крупных частиц размером более 50 мкм по сравнению с содержанием таких частиц в исходном портландцементе. Это способствует увеличению прочности цементного камня при твердении в течение 28 сут на 12% по сравнению с прочностью цементного камня на основе исходного портландцемента. Раствор АК, входящий в состав интенсификатора помола ИП-3, является ускорителем твердения цемента, что существенно повышает активность портландцемента на ранних этапах твердения (до 12 ч).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Akakin T. Uses of different mineral admixtures in concrete of Turkey related EN and ASTM standards // International analytical review Alitinform. – 2013. – № 1. – P. 50–56.
2. Jankovic A., Valery W., Davis E. Cement grinding optimisation // Minerals Engineering. – 2004. – Vol. 17. – P. 1075–1081.
3. Frigione G., Zenone F. The effect of chemical composition on Portland cement clinker grindability // Cement and Concrete Research. – 1983. – Vol. 13. – P. 483–492.
4. Tanaka I., Koishi M., Shinohara K. A study on the process for formation of spherical cement through an examination of the changes of powder properties and electrical charges of the cement and its constituent materials during surface modification // Cement and Concrete Research. – 2002. – Vol. 32. – P. 57–64.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ГИДРОСИЛИКАТАМИ КАЛЬЦИЯ

***С. В. Самченко (samchenko@list.ru), Е. М. Макаров,  
Московский государственный строительный университет***

**Ключевые слова:** армирование высоко- и низкоосновными гидросиликатами кальция, микрокремнезем, тонкомолотые трепел и кварцевый песок, макроструктура, микроструктура камня

**Key words:** reinforced by high- and low based calcium silicates, silica fume, tripoli, fine milling quartz sand, macrostructure, cement paste microstructure

В настоящее время разработка композиций и технологий сухих строительных смесей направлена на улучшение физико-механических свойств получаемых материалов за счет достижения оптимального соотношения компонентов, которое обеспечивает наполнение твердеющей матрицы высокодисперсными минеральными частицами различного минералогического и фракционного состава [1–3].

При твердении вяжущих веществ в результате их взаимодействия с водой образуются кристаллические и гелеобразные продукты, участвующие наряду с негидратированными зёрнами в создании трехмерного каркаса цементного камня. Влияние гелеобразных и кристаллических фаз на прочность системы и их роль в формировании структуры затвердевшего камня неоднозначны и зависят от их соотношения в твердеющей системе. Считается, что кристаллические гидраты сростаются друг с другом, образуя конгломераты, а гелеобразные продукты уплотняют этот сросток [4, 5]. Добавление аморфной кремнекислоты в состав цемента спо-