



УДК: 691.542

DOI: 10.48612/NewsKSUAE/68.7

EDN: GINAGZ

Влияние суперпластификаторов на размолоспособность портландцемента при получении цементов низкой водопотребности

Е.Г. Гуляков¹, В.Г. Хозин¹, И.В. Боровских¹, Ю.М. Ганеева²

¹ Казанский государственный архитектурно-строительный университет,

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
г. Казань, Российская Федерация

Аннотация: *Постановка задачи.* Развитие технологии получения высокопрочных бетонов – одно из наиболее актуальных научных направлений бетоноведения в настоящее время. Традиционное решение, способствующее достижению высоких прочностных свойств бетона, — это повышение активности цемента, которое достигается увеличением тонкости помола. Однако, тонкомолотые цементы высокой удельной поверхности обладают повышенной водопотребностью, что приводит к большому расходу воды и пластификаторов в составе бетона. Применение цементов низкой водопотребности позволяет совместить высокую активность и низкую водопотребность вяжущего. Важным при этом является достижение высокой удельной поверхности цементов низкой водопотребности при наименьших энергозатратах на помол. Цель работы заключается в оценке размолоспособности бездобавочного портландцемента при получении из него цемента низкой водопотребности в сравнении с тонкомолотым цементом равного времени помола. Для этого решались следующие задачи: получение тонкомолотого цемента и цемента низкой водопотребности с разными видами суперпластификаторов при одинаковом времени помола бездобавочного портландцемента, а также определение зависимости удельной поверхности от времени помола и распределения частиц по размерам полученных молотых вяжущих.

Результаты. В работе представлены результаты исследований влияния водных растворов суперпластификаторов, в сравнении с их сухими порошками на размолоспособность промышленного портландцемента, выявлены оптимальные показатели концентрации ПАВ при высокой удельной поверхности цементов низкой водопотребности.

Выводы. По результатам исследования, наиболее эффективным интенсификатором помола портландцемента является водный раствор суперпластификатора на основе поликарбоксилатных эфиров, позволяющий при концентрации 0,5% от массы цемента достичь максимальных показателей удельной поверхности среди исследованных составов цементов низкой водопотребности.

Ключевые слова: цемент, тонкомолотые цементы, цементы низкой водопотребности, суперпластификаторы, интенсификация помола, размолоспособность

Для цитирования: Гуляков Е.Г., Хозин В.Г., Боровских И.В., Ганеева Ю.М. Влияние суперпластификаторов на размолоспособность портландцемента при получении цементов низкой водопотребности // Известия КГАСУ, 2024, № 2(68), с. 77-91, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/68.7, EDN: GINAGZ

The influence of superplasticizers on the grindability of Portland cement for the production of low water demand cements

E.G. Gulyakov¹, V.G. Khozin¹, I.V. Borovskikh¹, Y.M. Ganeeva²

¹Kazan State University of Architecture and Engineering,

²Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
Kazan, Russian Federation

Abstract: *Problem statement.* The development of technology for producing high-strength concrete is one of the most relevant scientific areas of concrete science at present. The traditional solution to achieving high strength properties of concrete is to increase the activity of cement, which is achieved by increasing the grinding fineness. However, finely ground cements with high specific surface area have increased water demand, which leads to high consumption of water and plasticizers in the concrete composition. The use of low water demand cements makes it possible to combine high activity and low water demand of the binder. It is important to achieve a high specific surface area of cements with low water demand at the lowest energy consumption for grinding. The purpose of the work is to evaluate the grindability of additive-free Portland cement when producing low water demand cement from it in comparison with finely ground cement of equal grinding time. To do this, the following problems were solved: obtaining finely ground cement and cement of low water demand with different types of superplasticizers at the same grinding time of additive-free Portland cement, as well as determining the dependence of the specific surface area on the grinding time and the particle size distribution of the resulting ground binders.

Results. The paper presents the results of studies of the influence of aqueous solutions of superplasticizers, in comparison with their dry powders, on the grindability of industrial Portland cement, and identifies the optimal indicators of surfactant concentration at a high specific surface area of low water demand cements.

Conclusions. According to the results of the study, the most effective grinding intensifier of Portland cement is an aqueous solution of a superplasticizer based on polycarboxylate ethers, which allows, at a concentration of 0.5% by weight of cement, to achieve the maximum specific surface area among the studied compositions of low water demand cements.

Keywords: cement, finely ground cements, low water demand cements, superplasticizers, grinding intensification, grindability

For citation: Gulyakov E.G., Khozin V.G., Borovskikh I.V., Ganeeva Y.M. The influence of superplasticizers on the grindability of Portland cement for the production of low water demand cements // News KSUAE, 2024, № 2(68), p. 77-91, DOI: 10.48612/NewsKSUAE/68.7, EDN: GINAGZ

1. Введение

Цементные вяжущие в современном мире являются одним из основных компонентов бетона, определяющим его прочностные свойства. Самым востребованным является бездобавочный портландцемент, свойства и технологии получения которого постоянно совершенствуются. Известны тонкомолотые цементы (ТМЦ), которые имеют высокую удельную поверхность, что повышает их активность по сравнению с исходным цементом. Достоинства ТМЦ сопровождаются их недостатками: высокие энергозатраты при помоле и большая удельная поверхность, которая приводит к ускоренной агрегации тонких частиц при хранении, а также к повышенной водопотребности бетонной смеси, что в свою очередь требует повышенного расхода воды и пластификации. В то же время, одними из наиболее эффективных являются цементы низкой водопотребности (ЦНВ), получаемые путем совместного помола портландцемента или цементного клинкера с минеральными наполнителями, или без них, в присутствии пластификатора [1]. В ЦНВ

совмещены более высокая удельная поверхность и низкая водопотребность вяжущего, причем проявляемый эффект выше, чем при отдельном применении ТМЦ и пластификаторов.

Процесс измельчения является одним из основных в производстве большинства строительных материалов, представляя собой чрезвычайно сложное явление, в котором, наряду с механическими, существенное значение имеют физико-химические факторы [2,3]. Они же влияют и на изменение технологических свойств материалов в результате измельчения [4-6].

Из всех строительных материалов цемент занимает первое место как по объему производства, так и по значению процесса измельчения в формировании его технических свойств [7,8]. Поэтому исследованию влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на измельчение цемента в литературе уделено особенно большое внимание [9,10]. Лабораторными опытами и производственной практикой установлено значительное интенсифицирующее действие ПАВ на помол цемента [11-13], что обуславливает их широкое применение в цементной промышленности. ПАВ адсорбируются на свежей поверхности частиц цемента, образующейся в результате их разрушения с разрывом электровалентных связей, обволакивают цементные частицы, тем самым уменьшают силы притяжения между ними и снижают степень агломерации или вообще устраняют ее [4].

Введение таких распространенных добавок, как триэтаноламин (ТЭА), сульфитно-спиртовая барда (ССБ) не только способствует интенсификации помола и оптимизации гранулометрического состава [14], но существенно улучшает физико-механические свойства цементов, изменяя их пластичность, тепловыделение в процессе гидратации, механическую прочность и морозостойкость [15,16]. Даже добавление воды (до 1% от массы цемента), которая наряду с дезагрегирующими свойствами обладает также способностью значительно понижать прочность твердых тел, позволяет увеличить удельную поверхность цемента при помоле.

В качестве интенсификаторов помола цемента или цементного клинкера часто применяются суперпластификаторы [17,18], как в виде сухого порошка, так и их водные растворы [19-21]. Органические суперпластификаторы для бетонов, как ПАВ, проявляют эффект Ребиндера, являясь сильными интенсификаторами помола [22,23]. При этом можно ожидать больший эффект интенсификации измельчения именно с водными растворами суперпластификаторов по сравнению с их твердыми аналогами. В этом варианте и сама вода-растворитель должна облегчать измельчение, а растворенные в ней молекулы ПАВ будут иметь лучший «доступ» к поверхности твердых минеральных компонентов ЦНВ и большую способность проникать в различные дефекты, вплоть до их вершин, увеличивая расклинивающее действие [24].

В настоящее время актуальны изыскания в области применения суперпластификаторов поликарбоксилатного типа в качестве интенсификаторов помола при получении ЦНВ, а именно поиск оптимальных параметров длительности помола и концентрации суперпластификатора. Цель нашего исследования – это получение цементного вяжущего, в котором совмещался бы эффект низкой водопотребности с высокой гидравлической активностью, определяемой тонкостью его помола. При этом может реализоваться как аддитивный результат, так и синергический. Безусловно, это должен быть ЦНВ-100, с высокой удельной поверхностью частиц, «покрытых» слоем (возможно, мономолекулярным) адсорбированного, точнее механически «втертого», суперпластификатора. При этом цифра «100» в обозначениях ТМЦ-100 и ЦНВ-100 означает 100%-ое содержание цемента или цементного клинкера в составе вяжущего.

Теоретически для этого необходимо измельчить цементный клинкер до наноразмерных частиц, которые, как известно, в пределе не имеют объемных свойств. Для помола до наноразмеров (5-10 нм) применяют высокоэнергетические планетарные, шаровые и вибрационные мельницы. Однако в режиме работы промышленных мельниц, в частности, ударно-стирающего действия – шаровых, вибрационных, получить наноразмерные частицы в практически значимом объеме весьма проблематично.

Технико-экономическая целесообразность сверхтонкого измельчения в них заставляет остановиться на каком-то предельном интервале, ограниченном

энергозатратами на единицу получаемого продукта. Да и сама физикохимия процесса тонкого измельчения твердых веществ вносит закономерные ограничения в получении наноразмерного порошка цемента. И тем не менее, именно технология ЦНВ может решить задачу получения сверхвысокопрочного вяжущего при достижении оптимальной энерго-интенсивности помола и оптимального количества вводимого при этом суперпластификатора.

Цель работы заключается в оценке размолоспособности бездобавочного портландцемента при получении из него цемента низкой водопотребности в сравнении с тонкомолотым цементом равного времени помола. Для этого решались следующие задачи: получение тонкомолотого цемента и цемента низкой водопотребности с разными видами суперпластификаторов при одинаковом времени помола бездобавочного портландцемента, а также определение зависимости удельной поверхности от времени помола и распределения частиц по размерам полученных молотых вяжущих.

2. Материалы и методы

Материалы исследований

Для получения тонкомолотых бездобавочных цементов (ТМЦ-100) и цементов низкой водопотребности (ЦНВ-100) применяли промышленный бездобавочный портландцемент (ПЦ), а при получении ЦНВ-100 использовали суперпластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров и на основе натриевой соли полиметиленафталинсульфокислоты и их водные растворы.

Характеристика используемых материалов и веществ:

- портландцемент ЦЕМ I 42,5Н с нормальной густотой цементного теста НГ=29% и удельной поверхностью $S_{уд}=3940 \text{ см}^2/\text{г}$, производства АО «Волга Цемент» (г. Вольск), соответствующий требованиям ГОСТ 31108-2020;

- суперпластификатор «Полипласт ПК» (тип R) на основе поликарбоксилатных эфиров в форме водорастворимого порошка белого цвета, с насыпной плотностью $670 \text{ кг}/\text{м}^3$, соответствующий показателям ТУ 20.59.59-109-58042865-2020, производства ГК «Полипласт».

- суперпластификатор «Полипласт СП-1» на основе натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот (по химической природе аналогичен «разжижителю» С-3), соответствующий ТУ 5870-005-58042865-05 с изм. 1, 2, производства ГК «Полипласт». Представляет собой водорастворимый порошок светло-коричневого цвета с рН 8 ± 1 , массовой долей сухого вещества $\geq 90\%$, содержание хлоридов $\leq 0,1 \%$.

Отдельно готовились водные растворы суперпластификаторов в виде 30%-го и 50%-го растворов.

Методы исследований

Количественные составы исходных смесей для получения ЦНВ-100 принимались с учетом содержания суперпластификатора по сухому веществу к массе портландцемента – от 0,5 до 1,5% с шагом 0,25%.

Учитывая, что суперпластификаторы «СП-1» и «Полипласт ПК» (тип R) (далее «ПК-R») используются в товарной форме в виде порошка или водного раствора, в начале было целесообразно сравнить их эффективность, тем более, что ранее [24] было показано, что водный раствор СП не уступает «сухому», как интенсификатор помола ПЦ. Поэтому вначале было определено влияние самой воды на интенсивность помола, затем оценена размолоспособность ПЦ с двумя видами суперпластификаторов с одинаковой концентрацией по сухому веществу – 0,5% к массе портландцемента. При этом также сравнили сухие порошки СП с их водными растворами.

Составы ЦНВ-100 (с массой ПЦ, равной 1 кг) предварительно тщательно перемешивались в сферической чаше. Далее готовая смесь каждого состава загружалась в вибрационную мельницу СВМ-3. Для получения ТМЦ-100 также брали 1 кг ПЦ. Время помола составляло: 2, 4, 6, 8, 10, 13, 16, 20 мин. После каждого интервала помола производилась выгрузка молотого продукта (порошка).

Мельница вибрационная СВМ-3 предназначена для периодического измельчения порошкообразного или зернистого материала в лабораторных условиях, а также для моделирования процесса измельчения на промышленных мельницах. Объем помольной

камеры СВМ-3 равен $0,1 \text{ м}^3$, имеется водяное охлаждение, загрузка материала по массе составляет от 1 до 3 кг.

Принцип действия вибрационных мельниц основан на приведении массы шаров и измельчаемого материала в круговое движение посредством вибратора, связанного с электродвигателем. Частицы материала, попадая в пространство между шарами, испытывают ударные и сдвигающие нагрузки.

Оценка удельной поверхности и среднего размера частиц ЦНВ-100 и ТМЦ-100 осуществлялась на приборе дисперсионного анализа ПСХ-10А, принцип действия которого основан на методе Козени-Кармана (метод КК). Газопроницаемость слоя порошка определяется по продолжительности фильтрации через него воздуха при фиксированном начальном и конечном разрежении в рабочем объеме прибора. Для расчета удельной поверхности и среднего размера частиц используют удельный вес (плотность) материала порошка, массу порошка и высоту его слоя в кювете. Прибор ПСХ-10А имеет диапазона измерений по удельной поверхности от 200 до 60000 $\text{см}^2/\text{г}$ и по среднемассовому размеру частиц от 0,1 до 250 мкм, погрешность измерений при этом составляет $\pm 1,5\%$.

Для определения термостойкости суперпластификатора применялся прибор синхронного термического анализа STA449-F3 (“NETZSCH”, Германия). Исследуемый образец массой 11,8 мг нагревали от комнатной температуры до 300°C в корундовых тиглях с перфорированной крышкой вместе с пустым тиглем в качестве образца сравнения при скорости нагревания 10 К/мин в потоке аргона 50 мл/мин. Обработка результатов проводилась с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus (Version 6.0.0).

Распределение частиц по размерам (РЧР) и средний размер частиц (d_{cp}) получаемых порошков ТМЦ-100 и ЦНВ-100 определяли на лазерном анализаторе частиц Partica LA-950V2 фирмы «Horiba». При измерении была применена УЗВ-обработка для дезагрегации частиц.

Принцип действия анализатора основан на лазерной дифракции, которая заключается в том, что угол света, рассеянный частицей, зависит от размера этой частицы. Крупные частицы рассеивают свет на малые углы, и наоборот, мелкие частицы рассеивают на большие углы. Интенсивности и углы рассеянного света, полученные от совокупности частиц, могут быть преобразованы в распределение частиц по размерам. Анализатор позволяет определять размеры частиц в интервале от 10 нм до 3 мм.

3. Результаты и обсуждение

Для начала был проведен сравнительный анализ влияния воды, как ПАВ, на размолоспособность портландцемента (рис. 1). Для лучшей интерпретации полученных данных на приборе ПСХ-10А далее они были представлены в виде графических зависимостей удельной поверхности и среднего размера частиц от времени помола и содержания суперпластификатора.

Кривая помола ЦЕМ I 42,5 Н без добавки воды показывает равномерный рост удельной поверхности с $3940 \text{ см}^2/\text{г}$ до $6240 \text{ см}^2/\text{г}$ при времени помола до 13 минут (рис. 1). Далее, при 16 минутах помола, наблюдается снижение удельной поверхности до $5836 \text{ см}^2/\text{г}$, что является закономерным явлением при тонком сухом измельчении минеральных веществ, вследствие процесса агрегирования порошков, тормозящим их помол [4]. При диспергировании образуются свободные связи и активные центры на поверхности частиц, а при их контакте реализуются ван-дер-ваальсовы силы, концентрация которых возрастает с увеличением удельной поверхности порошков. К тому же, в процессе помола частицы имеют неравновесную аутогезию, а именно их взаимодействие в зонах контакта между собой обуславливает рост аутогезии. При этом прочность агрегатов сыпучего материала растет пропорционально числу контактов на единицу площади сечения материала. Поэтому сухой помол портландцемента для получения ТМЦ-100 в вибромельнице СВМ-3 свыше 10-13 минут нецелесообразен.

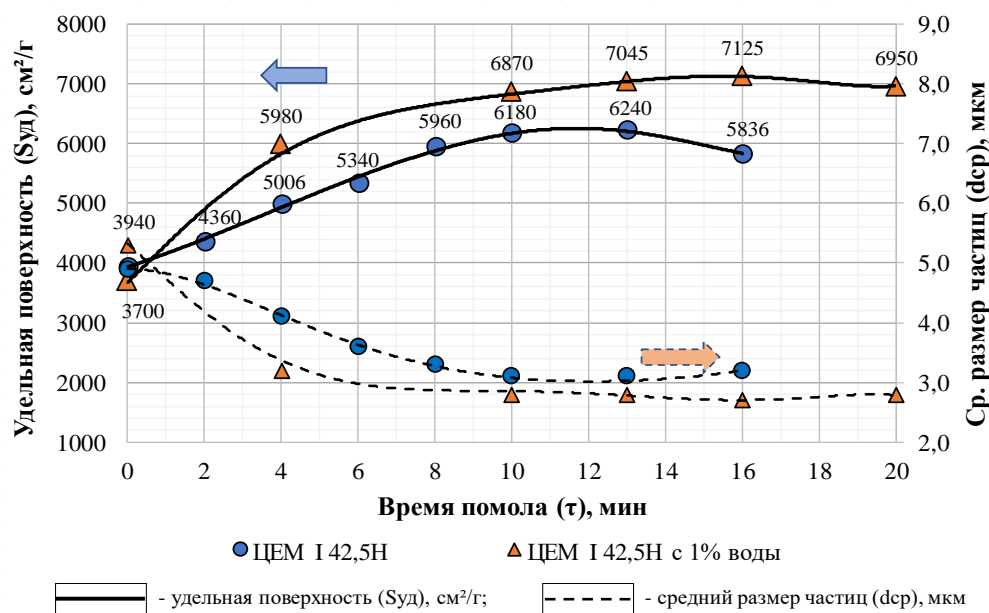


Рис. 1 – Зависимость удельной поверхности ТМЦ-100 ($S_{уд}$) и среднего размера частиц ($d_{ср}$) от времени помола (τ) ЦЕМ I 42,5Н в интервале 2-16 мин без и с добавкой 1% воды (иллюстрация авторов)

Fig. 1 – Dependence of the specific surface area of finely ground cement TMC-100 (S_{sp}) and the average particle size (d_{cp}) on the grinding time (τ) of Portland cement CEM I 42.5N in the range of 2-16 minutes without and with the addition of 1% water (illustration by the authors)

Далее рассмотрим кинетику помола портландцемента с добавкой 1% воды для получения ТМЦ-100. Добавка 1% воды от массы ПЦ значительно повышает размолоспособность. Уже начиная со 2-й минуты помола, кривая совместного помола ЦЕМ I 42,5 Н с 1% воды опережает по удельной поверхности кривую помола ПЦ без добавки. При 4-х минутах помола прирост составляет $974 \text{ см}^2/\text{г}$ (+19,5%), при 10-ти минутах – $690 \text{ см}^2/\text{г}$ (+11,2%), далее разница увеличивается, и при 16 минутах она уже равна $1289 \text{ см}^2/\text{г}$ (+22,1%). Наибольшая достигнутая удельная поверхность равна $7125 \text{ см}^2/\text{г}$ при 16 минутах помола ЦЕМ I 42,5Н с 1% воды, а дальнейшее увеличение времени помола до 20-ти минут не приводит к повышению удельной поверхности. Полученные данные по среднемассовому размеру частиц ТМЦ-100 в обоих вариантах помола коррелируют с показаниями удельной поверхности: снижение $d_{ср}$ с увеличением $S_{уд}$, и наоборот.

При введении суперпластификаторов в количестве 0,5% от массы цемента в виде сухого порошка и 30%-го водного раствора для получения ЦНВ-100 наблюдается повышение размолоспособности ПЦ по сравнению с ТМЦ-100 (рис. 2, кривая 1). Помол ЦЕМ I 42,5Н совместно с «СП-1» приводит к интенсификации помола, причем до 8 минут более эффективно с сухим порошком (кривая 4), а с 8 до 16 минут с водным раствором суперпластификатора (кривая 5). При этом, наибольшая удельная поверхность, равная почти $7000 \text{ см}^2/\text{г}$, достигается при 13 минутах помола с 30%-ым водным раствором «СП-1».

При получении ЦНВ-100 с суперпластификатором «ПК-R» (кривые 2, 3) значительно увеличивается размолоспособность ПЦ по сравнению с предыдущими составами, что наглядно проявляется после 4 минут помола. Во всем интервале времени помола размолоспособность ПЦ с сухим порошком «ПК-R» (кривая 2) ниже, чем с 30%-ым водным раствором «ПК-R» (кривая 3), применяя который возможно достичь максимальной удельной поверхности $9740 \text{ см}^2/\text{г}$ при 20 минутном помоле. С 4 до 16 минут помола разница между кривыми 2 и 3 составляет от 300 до 500 $\text{см}^2/\text{г}$. После 16 минут помола ПЦ с «ПК-R» в виде сухого порошка наблюдается снижение удельной поверхности – с $8493 \text{ см}^2/\text{г}$ до $8110 \text{ см}^2/\text{г}$ при 20 минутном помоле.

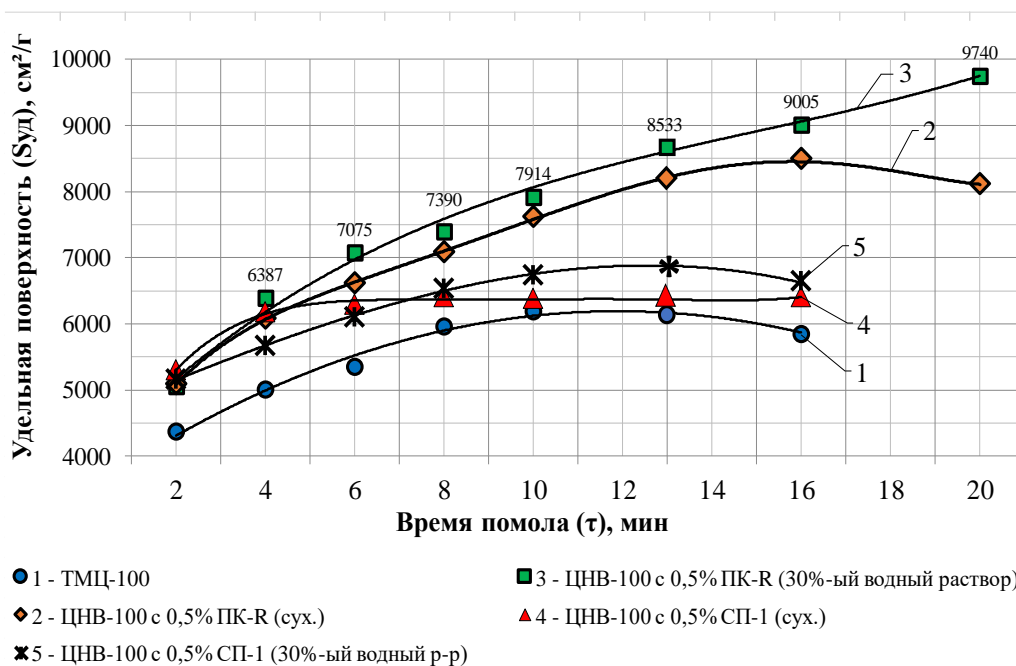


Рис. 2 – Сравнительная размолоспособность ПЦ с суперпластификаторами «СП-1» и «ПК-R» (иллюстрация авторов)
 Fig. 2 – Comparative grindability of Portland cement with superplasticizers «SP-1» and «PC-R» (illustration by the authors)

Большая размолоспособность портландцемента при помоле в присутствии водного раствора СП объясняется «вкладом» воды в эффект Ребиндера (адсорбционное снижение прочности твердых тел) и предотвращением агрегирования при высокой удельной поверхности [25].

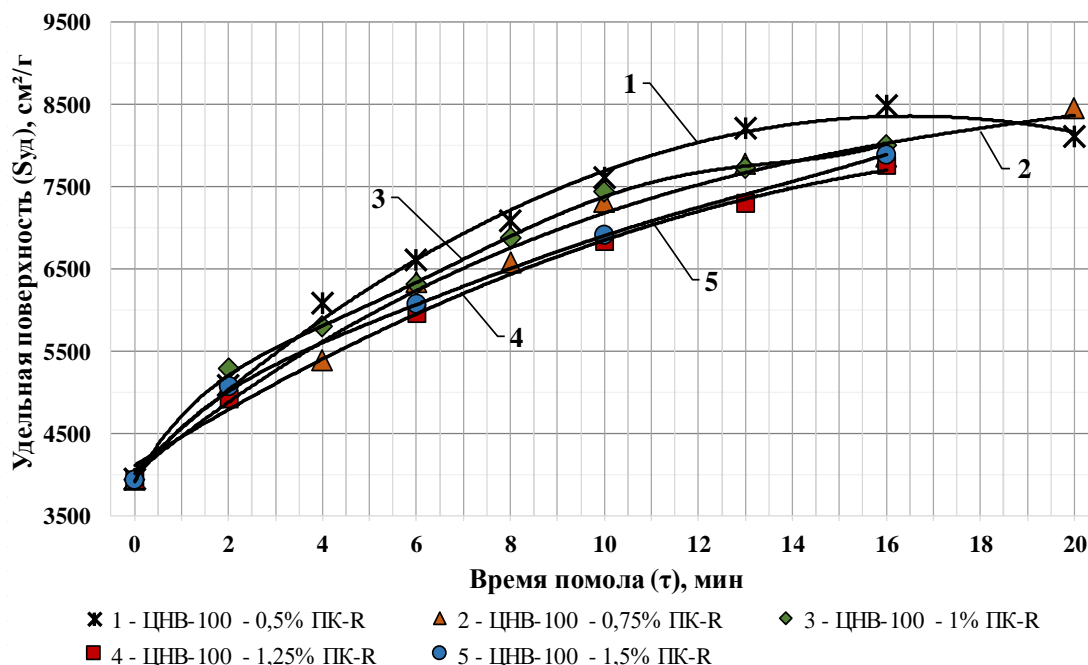


Рис. 3 – Размолоспособность ПЦ с суперпластификатором «ПК-R» в виде сухого порошка (иллюстрация авторов)
 Fig. 3 – Grindability of Portland cement with superplasticizer «PC-R» in the form of dry powder (illustration by the authors)

Результат влияния на помол концентраций сухого суперпластификатора «ПК-R» свыше 0,5% при получении ЦНВ-100 показан на рис. 3. Так, из кривых

размолоспособности ПЦ, видно, что она закономерно снижается. Наибольшей удельной поверхностью при времени помола от 2 до 16 минут обладает ЦНВ-100 с 0,5% ПК-R (кривая 1), на 20-й минуте помола происходит снижение $S_{уд}$, по-видимому, вследствие агрегации частиц. Меньшими показателями размолоспособности $S_{уд}$ обладают составы ЦНВ-100 с 1,25% и 1,5% ПК-R (кривые 4 и 5 соответственно). Разница с ЦНВ-100 с 0,5% ПК-R и 1,5% ПК-R составляет 500-600 $см^2/г$.

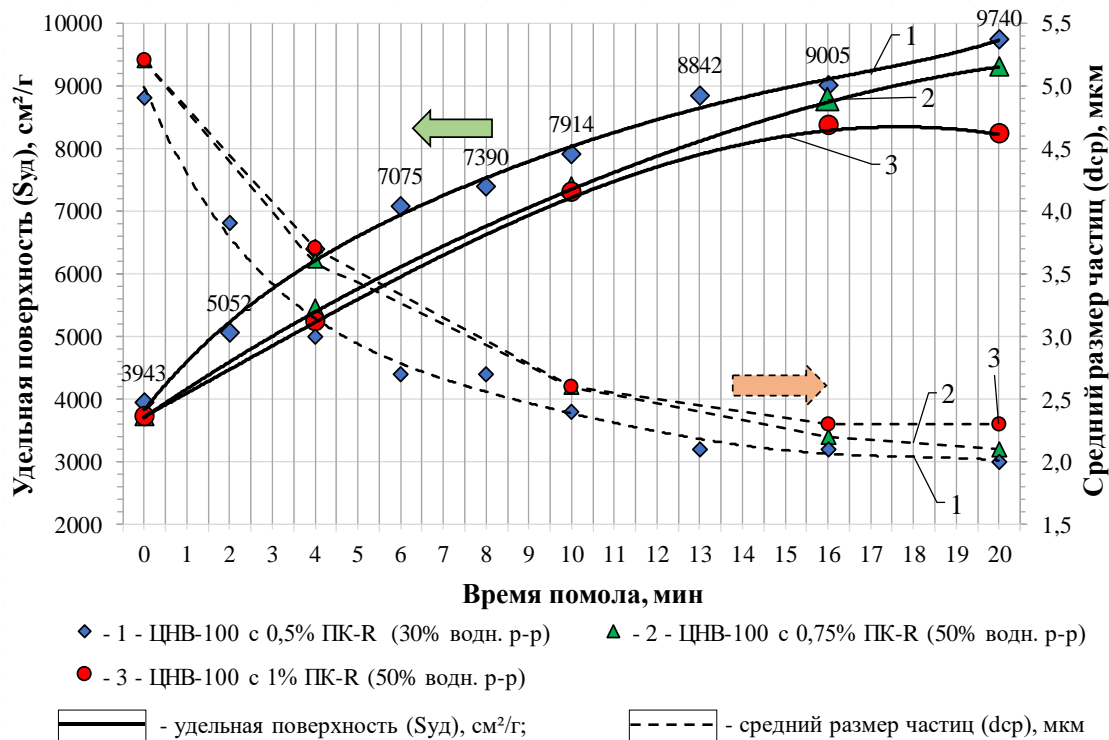


Рис. 4 – Размолоспособность ПЦ с суперпластификатором «ПК-R» в виде водного раствора (иллюстрация авторов)

Fig. 4 – Grindability of Portland cement with superplasticizer «PC-R» in the form of an aqueous solution (illustration by the authors)

Аналогичные результаты получены при помоле ЦЕМ I 42,5Н с водными растворами «ПК-R» (рис. 4). Закономерность сохраняется – с повышением концентрации суперпластификатора свыше 0,5% размолоспособность ПЦ снижается. Наибольшие показатели $S_{уд}$ достигнуты при количестве 0,5% ПК-R в виде 30%-го водного раствора (кривая 1). ЦНВ-100 с концентрациями «ПК-R» 50%-го водного раствора, равными 0,75% и 1% от массы ПЦ, обладают меньшими показателями $S_{уд}$ – их разница относительно состава ЦНВ-100 с 0,5% «ПК-R» в виде 30%-го водного раствора составляет 400-950 $см^2/г$ и 570-1500 $см^2/г$, соответственно, во всем интервале времени помола от 2 до 20 мин. Показатели среднемассового размера частиц так же коррелируют с зависимостью удельной поверхности от времени помола.

По зависимости $S_{уд}$ от содержания суперпластификатора «ПК-R» при 6, 10 и 16 минутах помола, представленной на рис. 5, можно сделать вывод, что при концентрации суперпластификатора от 0,5 до 1% «ПК-R» от массы цемента удельная поверхность ЦНВ-100 при 16 минутах времени помола выше при получении с водными растворами «ПК-R», чем при помоле с сухим порошком данного СП. При 6 и 10 минутах помола данная закономерность соблюдается только при концентрации 0,5% «ПК-R». Это согласуется с данными [4], где приведено объяснение этому явлению. Учитывая, что вода является сильнейшим ПАВ, а понижение поверхностной энергии с ней наибольшее, что согласуется с основными положениями физико-химической механики твердых тел, добавление других ПАВ приводит к тому, что ими покрывается часть свежесформированных поверхностей, затрудняя доступ к ним молекул воды. В результате этого суммарное действие ПАВ и воды при кратковременном помоле уменьшается. При длительном же измельчении цемента количество влаги, находившейся первоначально на поверхности

материала, недостаточно, чтобы покрыть всю вновь образующуюся поверхность. В результате интенсифицируются процессы плотного агрегирования, и удельная поверхность начинает уменьшаться. Добавки ПАВ в этом случае действуют положительно, компенсируя покрытие «молекулярными оболочками» новообразованных поверхностей.

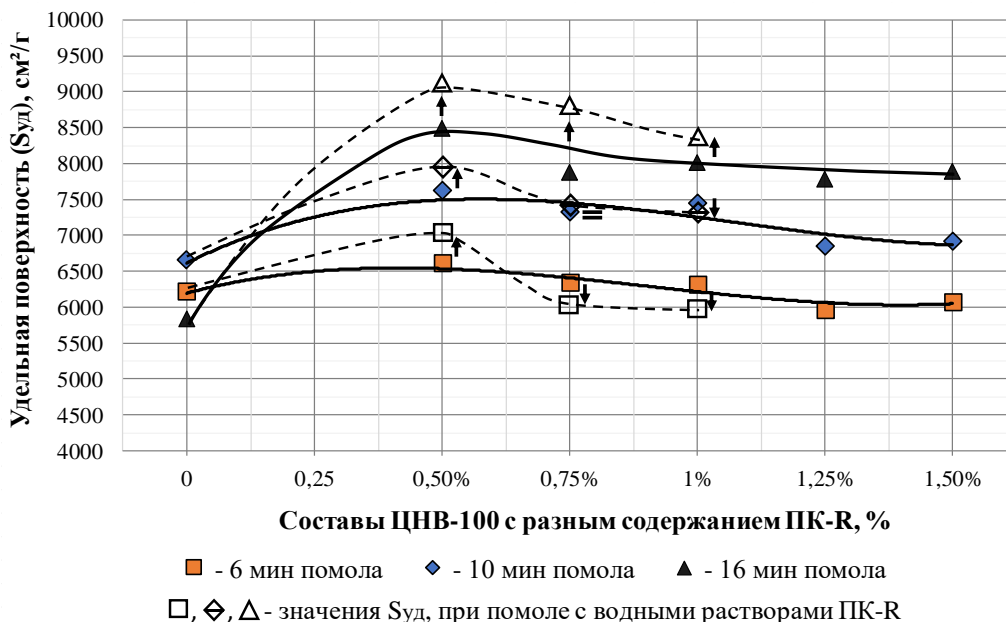


Рис. 5 – Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$, см²/г) цементов низкой водотребности от содержания суперпластификатора «ПК-R», %, при 6, 10 и 16 мин помолы (иллюстрация авторов)

Fig. 5 – Dependence of the specific surface area ($S_{уд}$, cm²/g) of low water demand cements on content of superplasticizer «PC-R», %, at 6, 10 and 16 min of grinding (illustration by the authors)

Характерно (рис. 5), что наибольшие значения $S_{уд}$ при трёх интервалах помолы (6, 10, 16 мин помолы) достигаются при 0,5% сухого СП, а далее, свыше 0,5%, наблюдается постепенное снижение удельной поверхности получаемого ЦНВ-100. Причиной влияния добавок СП на снижение размолоспособности ПЩ с увеличением его концентрации может быть его плавление и деструкция в процессе помолы, в результате чего происходит «слипание» частиц, приводящее также к агрегации частиц цемента, как и при получении ТМЦ-100. Так, в работе [26] указано, что в точках контакта мелющих тел на площади 10^{-5} - 10^{-7} м² возможно возникновение температурных вспышек до 1000 °С продолжительностью около 10^{-4} с и с давлением 1500 МПа. Еще ранее, с учетом протекающих при измельчении физических явлений, Тиссен, Майер и Хайнике предложили модель «магма-плазмы» механохимических процессов, которая подкрепляет возникновение своего рода «микровзрывов» на контакте трущихся тел в процессе измельчения. Согласно модели, выделяющаяся при ударе или истирании энергия, вследствие слабой теплопроводности тел, приводит не только к локальному подъему температуры и сублимации вещества, но и к возникновению такого состояния, в котором вещество находится в виде ионов и электронов (плазма). Это неизбежно должно привести к плавлению и термомеханической деструкции органического ПАВ, каковым и является суперпластификатор «ПК-R». Возможны даже механохимические реакции.

Результаты синхронного термического анализа суперпластификатора «ПК-R», представленные в виде кривых ТГ, ДТГ и ДСК на рис. 6, свидетельствуют о его плавлении при температуре 62°С и начале деструкции уже при температурах порядка 80°С. Безусловно, плавление суперпластификатора в процессе измельчения ЦНВ-100 должно способствовать образованию контактов между частицами цемента более прочных, чем ван-дер-ваальсовы взаимодействия, и тем самым «способствовать» их агрегированию.

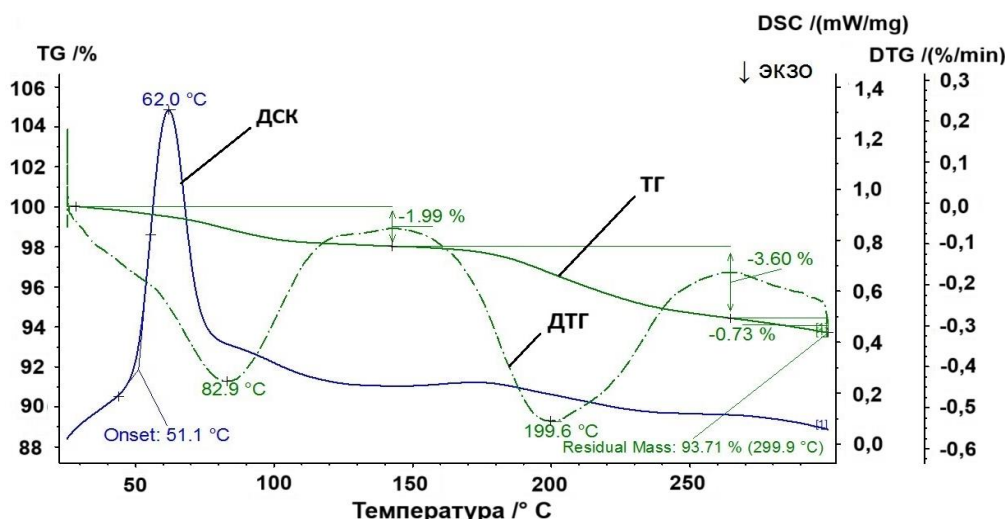


Рис. 6 – Кривые ДСК, ДТГ и ТГ суперпластификатора «Полипласт ПК» (тип R) (иллюстрация авторов)
 Fig. 6 – DSC, DTG and TG curves of the superplasticizer «Poliplast PC» (type R) (illustration by the authors)

Анализ удельной поверхности на приборе ПСХ-10А не дает полноценной оценки дисперсной структуры, поэтому с помощью лазерного анализатора Partica LA-950V2 «Horiba» было исследовано распределение частиц по размерам (РЧР) исходного портландцемента ЦЕМ I 42,5Н и полученных из него при 16-минутном помоле – ТМЦ-100 и ЦНВ-100 с 0,5% «ПК-R». При этом суперпластификатор для получения ЦНВ-100 вводился в первом варианте – в виде сухого порошка, во втором – в виде 30%-го водного раствора. На рис. 7 представлены графики РЧР соответствующих нумерованных образцов.

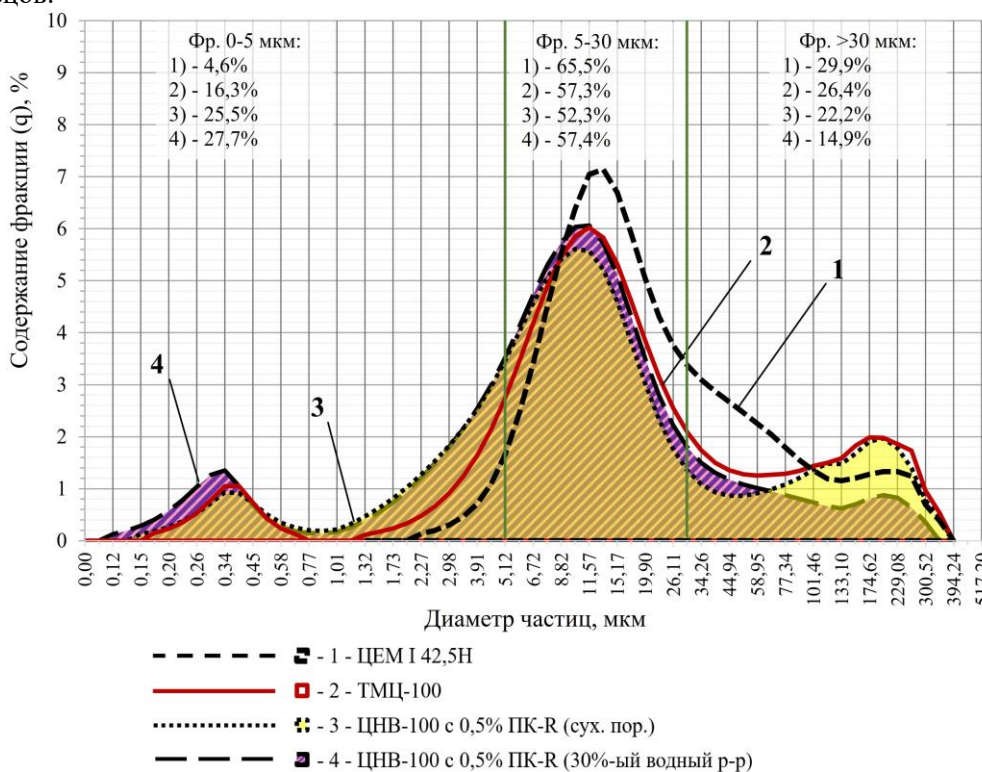


Рис. 7 – Графики РЧР исходного ЦЕМ I 42,5Н и полученных из него ТМЦ-100 и ЦНВ-100 (с 0,5% «ПК-R») при 16 мин помола, измеренных с применением УЗВ-обработки (иллюстрация авторов)
 Fig. 7 – Particle size distribution graphs of the original Portland cement ЦЕМ I 42.5Н and the finely ground cement ТМЦ-100 and low water demand cements ЦНВ-100 (with 0.5% «PC-R») obtained from it at 16 min of grinding, measured using ultrasonic treatment (illustration by the authors)

При помоле исходного ПЦ характерно, что графики РЧР меняются от бимодального в тримодальные (ТМЦ-100 и ЦНВ-100). Известно, что самая тонкая фракция частиц до 5 мкм активнее всего участвует в гидратации в ранние сроки твердения цемента (до 7 сут), марочную прочность обеспечивают частицы размером от 5 до 30 мкм (до 28 сут), а фракция частиц >30 мкм практически не играет роли в активной стадии гидратации как в ранние сроки твердения, так и при достижении марочной прочности цемента [27-29]. Чем меньше размер частиц цемента, тем выше прочность бетона [30]. Так, состав ЦНВ-100 с 0,5% «ПК-R», введенного в виде 30%-го водного раствора, (заштрихованная область 4, рис. 7) обладает наибольшим количеством частиц фракции 0-5 мкм, вторым по количеству частиц фракции 5-30 мкм (меньше исходного ПЦ на 8%) и наименьшим содержанием частиц больше 30 мкм. Это соответствует критериям высокой гидратационной активности в ранние сроки твердения и достаточно оптимального соотношения частиц крупнее 30 мкм к фракции частиц 5-30 мкм. При это наблюдается тенденция к повышению дисперсности в следующем ряду в порядке увеличения: 1) ЦЕМ I 42,5Н ($S_{уд}=3940 \text{ см}^2/\text{г}$) → ТМЦ-100 ($S_{уд}=5836 \text{ см}^2/\text{г}$) → ЦНВ-100 с 0,5% «ПК-R» (сух. пор.) ($S_{уд}=8493 \text{ см}^2/\text{г}$) → ЦНВ-100 с 0,5% «ПК-R» (30%-ый водный раствор) ($S_{уд}=9005 \text{ см}^2/\text{г}$).

4. Заключение

На основании проведенного исследования, можно сделать следующие выводы:

1. Помол портландцемента без добавок свыше 13 минут приводит к агрегированию частиц, измеренному по удельной поверхности порошка на приборе ПСХ-10А. Совместный помол портландцемента с водой в количестве 1% при получении ТМЦ-100 позволяет интенсифицировать процесс, что подтверждается удельной поверхностью – большей на 11-22%, чем без добавки воды, при времени помола от 4 до 16 минут.

2. Более эффективным интенсификатором помола является суперпластификатор «Полипласт ПК» (тип R) на основе поликарбоксилатных эфиров, чем «Полипласт СП-1» на основе натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот. Причем применение их водных растворов целесообразнее – достигается бóльшая удельная поверхность ЦНВ-100.

3. Увеличение доли добавки сухого суперпластификатора «ПК-R» свыше 0,5% не приводит к интенсификации помола – концентрационные зависимости удельной поверхности при 6, 10 и 16 мин имеют максимум при 0,5% суперпластификатора, а далее (до 1,5%) монотонно снижаются. Вероятной причиной этого является плавление и деструкция органического суперпластификатора в точках контакта зерен ПЦ при помоле, вызывающая «склеивание» (слипание) частиц и, вследствие этого, «химическое» агрегирование. Возможность этого механохимического эффекта допускают результаты синхронного термического анализа ПК-R.

4. Оценка дисперсной структуры на лазерном анализаторе с использованием дезагрегирующей УЗВ-обработки показала, что графики РЧР исходного ПЦ, ТМЦ-100 и ЦНВ-100 меняются соответственно от бимодального до тримодального. Самая активная фракция частиц до 30 мкм больше всего содержится в составах ЦНВ-100. Наибольшая дисперсность достигается при получении ЦНВ-100 с 0,5% «ПК-R», примененного в виде 30%-ого водного раствора, что подтверждается максимальными показателями удельной поверхности и содержанием тонкой части до 5 мкм среди анализируемых составов с одинаковым временем помола.

Таким образом, наибольшая размолоспособность портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н для получения ЦНВ-100 с высокой удельной поверхностью, среди исследованных составов, достигается с применением 30%-ого водного раствора суперпластификатора «Полипласт ПК» (тип R) при его концентрации 0,5%.

Список литературы / References

1. Токарский А.Я., Егоров В.Н., Ганзен Е.В., Кузьмина Т.К., Несветайло В.М. Высокопрочный цемент и его применение при возведении монолитных железобетонных конструкций // Строительное производство. – 2023. – № 1. – С. 60-64. – DOI 10.54950/26585340_2023_1_60. – EDN PRYAFZ. [Tokarskiy A.Ya.,

- Egorov V.N., Ganzen E.V., Kuzmina T.K., Nesvetailo V.M. High-strength cement and its use in the construction of monolithic reinforced concrete structures // Construction production. – 2023. – № 1. – P. 60-64. – DOI 10.54950/26585340_2023_1_60. – EDN PRYAFZ.]
2. Леденев А.А., Козодаев С.П., Загоруйко Т.В., Перцев В.Т., Черкасов С.В., Николенко С.Д. Механо-химические процессы и физико-химическая активность цементно-минеральных дисперсных систем в технологии бетона // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2023. – № 3(56). – С. 105-120. – DOI 10.24866/2227-6858/2023-3/105-120. – EDN FUQOVI. [Ledenev A., Kozodaev S., Tzagoruiko T., Pertsev V., Tcherkasov S., Nikolenko S. Mechanical and chemical processes and physical and chemical activity of cement-mineral dispersed systems in concrete technology. FEFU: School of Engineering Bulletin. 2023;(3):105–120. – DOI 10.24866/2227-6858/2023-3/105-120. – EDN FUQOVI]
 3. Панферов А.А., Ивахнюк Г.К., Федоров Н.Ф., Маметнабиев Т.Э., Дринберг А.С. Электрофизическая интенсификация измельчения и моделирование процесса смешения сыпучих неорганических веществ // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2022. – № 60(86). – С. 18-22. – DOI 10.36807/1998-9849-2022-60-86-18-22. – EDN EKFMLH. [Andrey A. Panferov, Grigory K. Ivakhnyuk, Nikolay F., Fedorov, Tazhir E. Mаметnabiev, Andrey S. Drinberg Electrophysical intensification and simulation of grinding and mixing of inorganic materials // News of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University). 2022:(60): 18-22. – DOI 10.36807/1998-9849-2022-60-86-18-22. – EDN EKFMLH]
 4. Ходаков, Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов – Стройиздат. – М.: Стройиздат, 1972. – 239 с.: ил. [Khodakov, G. S. Fine grinding of construction materials – Stroyizdat. – М.: Stroyizdat, 1972. – 239 p.: ill.]
 5. Гаркави М.С., Артамонов А.В., Колодежная Е.В., Пуршева А.В., Ахметзянова М.А., Худовекова Е.А. Цементы низкой водопотребности центробежно-ударного помола // Строительные материалы. – 2019. – № 1-2. – С. 23-27. – DOI 10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-23-27. – EDN YYFQXB. [Garkavi M.S., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Pursheva A.V., Akhmetzyanova M.A., Khudovekova E.A. Low water demand cements of centrifugal impact grinding // Building materials. – 2019. – №. 1-2. – P. 23-27. – DOI 10.31659/0585-430X-2019-767-1-2-23-27. – EDN YYFQXB.]
 6. Хозин В.Г., Хохряков О.В., Низамов Р.К., Кашапов Р.Р., Баишев Д.И. Опыт наномодификации цементов низкой водопотребности // Промышленное и гражданское строительство. – 2018. – № 1. – С. 53-57. – EDN YLSUVN. [Khozin V.G., Khohryakov O.V., Nizamov R.K., Kashapov R.R., Baishev D.I. Experience in nano-modification of low water demand cements // Industrial and Civil Engineering. – 2018. – № 1. – P. 53-57. – EDN YLSUVN.]
 7. Серова Р.Ф., Рахат М.Б. Влияние тонкости помола сырьевых компонентов на активность клинкера // Труды университета. – 2019. – № 4(77). – С. 133-137. – EDN HLSRVE. [Serova R.F., Rakhat M.B. Influence of grinding fineness of raw materials on the activity of clinker // Proceedings of the University. – 2019. – № 4(77). – P. 133-137. – EDN HLSRVE.]
 8. Khozin V., Khokhryakov O., Nizamov R. A "carbon footprint" of low water demand cements and cement-based concrete // IOP conference series : Materials Science and Engineering, Kazan, April, 29 – May, 15, 2020. Vol. 890. – Kazan, Russia: IOP Science, 2020. – P. 012105. – DOI 10.1088/1757-899X/890/1/012105. – EDN TIEGCD.
 9. Котов С., Сивков С. Современные высоко эффективные интенсификаторы помола цемента // Актуальные вопросы инновационной экономики. – 2014. – № 6. – С. 36-43. [Kotov S., Sivkov S. Modern highly efficient intensifiers of cement grinding // Actual issues of innovation economy. – 2014. – № 6. – P. 36-43.]

10. Chipakwe, Vitalis & Semsari Parapari, Parisa & Karlkvist, Tommy & Rosenkranz, Jan & Chelgani, Saeed. A critical review on the mechanisms of chemical additives used in grinding and their effects on the downstream processes // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9. 8148-8162. – DOI 10.1016/j.jmrt.2020.05.080.
11. Батраков В.Г., Башлыков Н.Ф., Бабаев Ш.Т., Сердюк В.Н., Фаликман В.Р., Несветайло В.М. Бетоны на вяжущих низкой водопотребности // *Бетон и железобетон*. – 1988. – № 11. – С. 4-6. [Batrakov V.G., Bashlykov N.F., Babaev Sh.T., Serdyuk V.N., Falikman V.R., Nesvetailo V.M. Concrete with low water demand binders // *Concrete and reinforced concrete*. – 1988. – № 11. – P. 4-6.]
12. Zan, S.R.M. & Ishak, K.E.H.K.. A study of different grinding aids for low-energy cement clinker production // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2023. Vol. 123. 471-478. – DOI: 10.17159/2411-9717/2702/2023.
13. Несмеянов Н.П., Бражник Ю.В., Королева Л.А., Белоус А.С., Денисова Е.М. Методы интенсификации процесса измельчения цементного клинкера и добавок // *Энергосберегающие технологические комплексы и оборудование для производства строительных материалов : Межвузовский сборник статей / Под редакцией В.С. Богданова. Том Выпуск XX. – Белгород : Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 122-126. – EDN JZFTYO. [Nesmeyanov N.P., Brazhnik Yu.V., Koroleva L.A., Belous A.S., Denisova E.M. Methods for intensifying the process of grinding cement clinker and additives // *Energy-saving technological complexes and equipment for the production of building materials: Interuniversity collection of articles / Edited by V.S. Bogdanov. Volume Issue XX. – Belgorod: Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 2021. – P. 122-126. – EDN JZFTYO.]**
14. Черкасова Н.С. Влияние интенсифицирующей и суперпластифицирующей добавок на размалываемость и строительно - технические свойства цемента // *Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова : Посвящена 165-летию В.Г. Шухова, Белгород, 01–20 мая 2018 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2018. – С. 3097-3101. – EDN IWLLLS. [Cherkasova N.S. The influence of intensifying and superplasticizing additives on grindability and construction and technical properties of cement // *International scientific and technical conference of young scientists of BSTU named after V.G. Shukhov: Dedicated to the 165th anniversary of V.G. Shukhov, Belgorod, May 01–20, 2018. – Belgorod: Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 2018. – P. 3097-3101. – EDN IWLLLS.]**
15. Gharegheshlagh Hojjat, Chehrehgani Sajjad, Seyyedi Behnam. EFFECTS OF VARIOUS GRINDING AIDS DOSAGE ON COMMINUTION EFFICIENCY AND CEMENT CHARACTERISTICS // *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*. 2023. 38. 69-82. – DOI: 10.17794/rgn.2023.1.7.
16. Шпак Д.А. Исследование интенсификаторов помола клинкера на свойства получаемого цемента // *Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 170-летию со дня рождения В.Г. Шухова, Белгород, 16–17 мая 2023 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2023. – С. 186-191. – EDN QQWY TZ. [Shpak D.A. Study of clinker grinding intensifiers on the properties of the resulting cement // *International scientific and technical conference of young scientists of BSTU named after V.G. Shukhov, dedicated to the 170th anniversary of the birth of V.G. Shukhova, Belgorod, May 16–17, 2023. – Belgorod: Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 2023. – P. 186-191. – EDN QQWY TZ.]**
17. Янюк Е.А. Влияние современных технологий производства цемента с интенсификаторами помола на эффективность действия химических добавок // *Технологии бетонов*. – 2018. – № 9-10(146-147). – С. 34-39. – EDN UZEVMI. [Yanyuk E.A. The influence of modern cement production technologies with grinding

- intensifiers on the effectiveness of chemical additives // *Concrete Technologies*. – 2018. – № 9-10(146-147). – P. 34-39. – EDN UZEVMI.]
18. He Yan, Liu, Shuhua, Luo Qi, Liu Wenbin, Xu Mingfeng. Influence of PCE-type GA on cement hydration performances // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 302. 124432. – DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124432.
 19. Njiru Eric, Muthengia Jackson, Munyao Onesmus, Mutitu Daniel, Musyoki David. Review of the Effect of Grinding Aids and Admixtures on the Performance of Cements // *Advances in Civil Engineering*. 2023. 1-9. – DOI: 10.1155/2023/6697842.
 20. Weibel Martin, Mishra Ratan. Comprehensive understanding of -grinding aids. // *ZKG INTERNATIONAL*. 2014. Vol. 6. 28-39.
 21. Yang Jianyu, Li Guanglin, Yang Weijun, Guan Junfeng. Effect of Polycarboxylic Grinding Aid on Cement Chemistry and Properties // *Polymers*. 2022. Vol. 14. 3905. – DOI 10.3390/polym14183905.
 22. Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Применение модификаторов свойств цемента в качестве интенсификаторов помола // *Успехи в химии и химические технологии*. – 2023. – № 5. – С. 179-182. [Urbanov A.V., Potapova E.N. Application of cement quality improvers as grinding aids // *Advances in chemistry and chemical technology*. – 2023. – № 5. – P. 179-182.]
 23. Янюк Е.А. Влияние современных технологий производства цемента с интенсификаторами помола на эффективность действия химических добавок // *Технологии бетонов*. – 2018. – № 9-10(146-147). – С. 34-39. – EDN UZEVMI. [Yanyuk E.A. The influence of modern cement production technologies with grinding intensifiers on the effectiveness of chemical additives // *Concrete Technologies*. – 2018. – № 9-10(146-147). – P. 34-39. – EDN UZEVMI.]
 24. Хозин В.Г., Хохряков О.В., Сибгатуллин И.Р. «Карбонатные» цементы низкой водопотребности. – М.: Монография. Издательство АСВ, 2021. – 366 с. [Khozin V.G., Khokhryakov O.V., Sibgatullin I.R. Carbonate-based low water demand cements. – М.: Monograph. Izdatelstvo ASV, 2021. – 366 p.]
 25. Prziwara Paul, Kwade Arno. Grinding aids for dry fine grinding processes – Part I: Mechanism of action and lab-scale grinding // *Powder Technology*. 2020. 375. – DOI 10.1016/j.powtec.2020.07.038.
 26. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г. Механохимия твердых неорганических веществ. *Успехи химии*. – 1971. – Т. 41. – №10. – С. 51-61. [Boldyrev V.V., Avvakumov E.G. Mechanochemistry of solid inorganic substances. *Advances in chemistry*. – 1971. – Т. 41. – № 10. – P. 51-61.]
 27. Злобин И.А., Zysk К.Н., Борисов И.Н., Мандрикова О.С. Влияние вида применяемого помольного агрегата на гранулометрический состав продукта // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. – 2014. – № 5. – С. 164-168. – EDN SXDKAF. [Zlobin I.A., Zysk K.N., Borisov I.N., Mandrikova O.S. The influence of the type of grinding unit used on the granulometric composition of the product // *BULLETIN OF BSTU NAMED AFTER V.G. SHUKHOV*. – 2014. – № 5. – P. 164-168. – EDN SXDKAF.]
 28. Ehikhuemen Samuel, Igba Tobit, Busari Abdullah, Oyebisi Solomon. The influence of cement fineness on the structural characteristics of normal concrete // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 640. 012043. – DOI 10.1088/1757-899X/640/1/012043.
 29. Kim, Daegeon. Effect of Adjusting for Particle-Size Distribution of Cement on Strength Development of Concrete // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018. 1-6. – DOI 10.1155/2018/1763524.
 30. Ehikhuemen Samuel, Igba Tobit, Busari Abdullah, Oyebisi Solomon. The influence of cement fineness on the structural characteristics of normal concrete // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 640. 012043. – DOI 10.1088/1757-899X/640/1/012043.

Информация об авторах

Гуляков Евгений Геннадьевич, аспирант, инженер, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

E-mail: gulyakoveg@kgasu.ru, ORCID: 0000-0002-7065-8022

Хозин Вадим Григорьевич, доктор технических наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

E-mail: khozin.vadim@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0874-316X

Боровских Игорь Викторович, кандидат технических наук, доцент, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань, Российская Федерация

E-mail: borigor83@gmail.com, ORCID: 0000-0003-1223-3138

Ганеева Юлия Муратовна, доктор химических наук, главный научный сотрудник, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань, Российская Федерация

E-mail: ganeeva@iopc.ru, ORCID: 0000-0002-0940-9377

Information about the authors

Evgeny G. Gulyakov, post-graduate student, engineer, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation.

E-mail: gulyakoveg@kgasu.ru, ORCID: 0000-0002-7065-8022

Vadim G. Khozin, doctor of technical sciences, professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation

E-mail: khozin.vadim@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-0874-316X

Igor V. Borovskikh, candidate of technical sciences, associate professor, Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russian Federation.

E-mail: borigor83@gmail.com, ORCID: 0000-0003-1223-3138

Yulia M. Ganeeva, doctor of chemical sciences, chief scientist, Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation

E-mail: ganeeva@iopc.ru, ORCID: 0000-0002-0940-9377.