

¹Полуэктова В.А., канд. техн. наук, доц.,
¹Шаповалов Н.А., д-р техн. наук, проф.,
²Ломаченко Д.В., канд. техн. наук,
¹Столярова З.В., канд. экон. наук, доц.,
¹Евтушенко Е.И., д-р техн. наук, проф.
¹Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
²Террикон консалтантс

МЕХАНО-ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА НАНОМОДИФИКАТОРОМ НА ОСНОВЕ ФЛОРОГЛЮЦИНФУРФУРОЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ*

valpo@freemail.ru

Выявлена возможность механо-химической обработки цементного клинкера путем модифицирования поверхности частиц на наноуровне в процессе помола портландцемента. Проведены исследования модифицированного портландцемента. Доказано, что введение наномодификатора на основе флороглюцинфурфурольных олигомеров позволяет увеличить удельную поверхность и тонкость помола портландцемента; уменьшить значения нормальной плотности цементного теста; уменьшить время начала и конца сроков схватывания. При этом прочность цементно-песчаных образцов на основе механо-активированного портландцемента значительно возрастает. Определена взаимосвязь образования наноразмерного слоя из молекул модификатора, путем их адсорбции на поверхности раздела фаз, с исключительно высокими свойствами модифицированных цементов.

Ключевые слова: наномодификатор, механо-химическая активация, портландцемент, удельная поверхность, тонкость помола, сроки схватывания, прочность цементного камня.

Портландцемент, в качестве связующего для бетонов, на сегодняшний день остается главным строительным материалом: дома, мосты, аэродромы, шахты и многие другие сооружения строятся на 90 % из бетонов.

Механо-химическая активация цементных композиций, повышение её эффективности относится к числу наиболее актуальных задач при получении специальных бетонов и композиционных материалов на их основе с заданными свойствами.

Активация – это процесс обработки цемента, воды затворения, готового цементного раствора либо цементных композиций различными химическими, физическими, физико-химическими и механическими методами для улучшения или более полного использования свойств цемента. Активация позволяет увеличить удельную поверхность частиц, приводит к изменению поверхностной структуры частиц, возникновению физических дефектов в подрешетках минералов, ускоряющих и усиливающих взаимодействия поверхностного слоя с водой [1–2].

Значение удельной поверхности является важным показателем качества цемента. В Европейском Союзе данная характеристика регламентируется стандартом EN 197-1:2000, в Российской Федерации пока еще нет аналогично стандарта, регламентирующего значение удельной поверхности для определенного вида цемента. Для примера завод «Дуна-Драва цемент»

(Венгрия) принадлежащий корпорации «Хайдельберг цемент», являющейся крупнейшей на мировом рынке цемента, выпускает цемент согласно европейским стандартам. Требуемое данным стандартом значение удельной поверхности например для СЕМ I 42,5N и СЕМ I 52N соответственно равны 3200 и 3850 см²/г.

Следует отметить, что значение удельной поверхности для каждого вида цемента регламентируют и стандарты других стран мира, в частности стандарт США ASTM C 150, канадский стандарт CSA A 3001 и многие другие.

Анализ показал, что удельная поверхность большинства российских цементов колеблется в пределах 2800–3000 см²/г. Эта величина является одной из важнейших характеристик цемента. Например, высокое значение удельной поверхности приводит к исключению водоотделения в бетонных смесях. При низких значениях водоотделение бетонной смеси подвижности ПЗ–П5 может достигать 5 см.

Применение суперпластифицирующих добавок, которые в большинстве случаев являются поверхностно-активными веществами (ПАВ) и обладают водоредуцирующими свойствами, позволяет существенно увеличить удельную поверхность [3–13]. Исследования и анализ показали, что ПАВ можно применять при помоле по двум причинам:

1) ПАВ обладают высокой способностью проникать в малейшие трещины и дефекты поверхности, создавая тем самым расклиниваю-

щий эффект.

2) ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц, препятствует процессу агрегации и предотвращает их слипание в дальнейшем.

В качестве модификатора поверхности частиц цементного клинкера при механообработке (помол) был выбран суперпластификатор на основе флороглюцинофурфурольных олигомеров, молекулы которого, адсорбируясь на поверхности частиц раздела фаз, образуют наноразмерный модифицирующий слой [14–18].

Помол клинкера и исследования физико-механических характеристик проводились по

ГОСТ 310.2-76. Помол цементного клинкера производился в шаровых лабораторных мельницах. К клинкеру был добавлен гипс в количестве 5 %, а также исследуемая добавка модификатора в следующих количествах: 0,01 %; 0,02 %; 0,03 %; 0,04 %; 0,05 %.

Измерение удельной поверхности проводили методом воздухопроницаемости по стандартной методике [19]. Полученные результаты величины удельной поверхности от количества введенного при помолке модификатора представлены в табл. 1.

Таблица 1

Удельная поверхность модифицированных частиц портландцемента

Количество добавки, %	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Удельная поверхность, см ² /г	2960	3617	3813	4025	3803	3818

Помол цементного клинкера производили одинаковое количество времени, причем контрольный образец не содержал добавки. Из приведенных данных видно, что во всех случаях (без исключения) при добавлении модификатора величина удельной поверхности значительно увеличилась, более того можно отметить пропорциональное увеличение при добавлении до 0,03 % модификатора, а затем ее значение несколько снизилось и в дальнейшем фактически меняется незначительно.

Проведенные исследования подтвердили вышесказанное о возможности совместного по-

мола и способности суперпластификаторов, к которым относится и исследуемый наномодификатор поверхности [15], увеличивать удельную поверхность портландцемента.

Из табл. 1 видно, что оптимальное количество добавки составляет 0,03 %, при введении данного количества удельная поверхность увеличивается более чем на 35 %.

Следующим этапом работы было исследование остатков на сите 008. Результаты испытаний и динамика их изменения представлены на рис. 1.

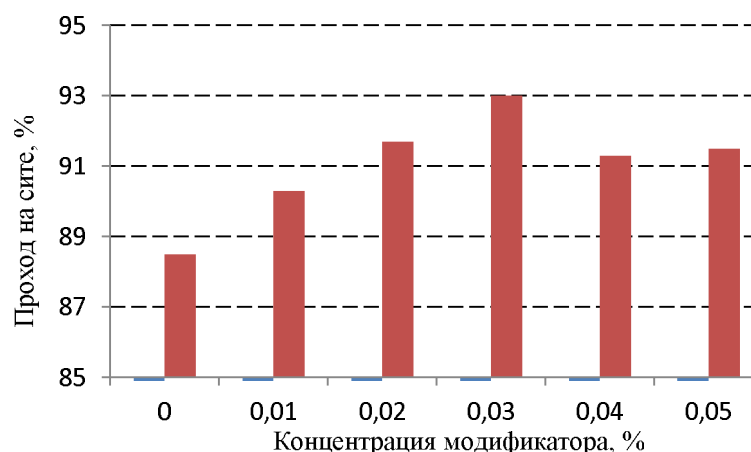


Рис. 1. Зависимость прохода цемента через сито 008 от концентрации модификатора

Как видно на диаграмме увеличение мелкой фракции составляет 5 %, при введении оптимального количества добавки.

Сравнение данных по удельной поверхности цемента и проходу через сито 0,08 хорошо коррелируются между собой: при концентрациях модификатора до 0,03 % происходит плавный рост измеряемых параметров, а при дальнейшем увеличении концентрации добавки особых изменений в тонкости помола не наблюдается.

Как известно, увеличение тонкости помола и соответственно увеличение удельной поверхности цемента, оказывает непосредственное влияние на нормальную плотность цементного теста. В частности, с увеличением данных характеристик величина нормальной плотности цемента снижается.

Нормальная плотность цементного теста является важным параметром, она характеризует количеством воды затворения, в процентах, необ-

ходимым для нормированной консистенции цементной суспензии. Была измерена нормальная густота цементного теста, полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 хорошо видно, что с увеличением концентрации модификатора нормальная густота снижается, что свидетельствует о водопонижающей способности данной добавки. Значения

нормальной густоты цементной пасты в изучаемом диапазоне концентраций модификатора уменьшаются до 10 %. Это соответствует снижению водопотребности в цементсодержащих композициях, и как следствие описанный способ механо-химической активации цемента может привести к увеличению прочности цементного камня.

Таблица 2

Зависимость нормальной густоты модифицированного цемента от количества добавки

Количество добавки, %	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Нормальная густота, %	23,28	23,03	22,43	21,78	20,88	20,78

Стандарты многих развитых стран мира в отличие от российского ГОСТа предъявляют более высокие требования к срокам схватывания цементной смеси, это в некотором роде обусловлено качеством и тонкостью помола цемента. Российские стандарты устанавливают срок конца схватывания до 4,5 часа, в то время как европейские нормируют ускоренные сроки схватывания. Например, по EN 197-1.2000 для класс цемента СЕМ I 42,5N начало схватывания

180 мин, а конец 230 мин, для СЕМ I 52N начало – 150 мин, конец – 210 мин. Такие высокие требования особенно важны в условиях наращивания темпов и объемов строительства, поскольку позволяет существенно сократить сроки возведения конструкций.

Были проведены исследования по изучению влияния различных концентраций предлагаемого модификатора на изменение сроков схватывания цементов (рис. 2).

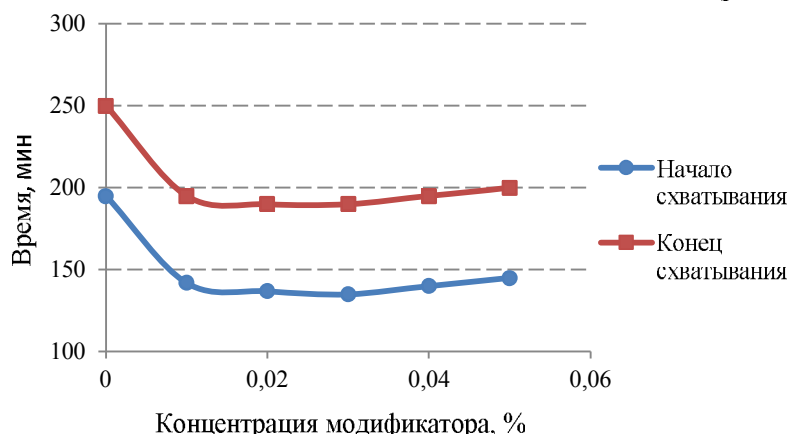


Рис. 2. Влияние модификатора на сроки схватывания портландцемента

Из рис. видно, что введение при помеле клинкера оптимального количества предлагаемого наномодификатора (0,3 %) начало схватывания уменьшается на 30 % и составляет 2 часа 15 мин, а время конца схватывания уменьшается на 24 % до 3 часов 10 минут.

Результаты еще раз подтвердили то, что сроки схватывания взаимосвязаны с величиной удельной поверхности цемента и тонкостью его помола, чем выше удельная поверхность, тем сроки схватывания меньше.

Полученные данные позволили предположить, что прочность образцов цементов, полученных с исследуемым модификатором, будет выше контрольных образцов. Поэтому в соответствии с ГОСТ были проведены испытания на прочность цементно-песчаных образцов. Водоцементное отношение подбирали в соответствии с данными, полученными при измерении нормальной густоты. Данные испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний модифицированного цемента на прочность

Концентрация модификатора, %	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Прочность на сжатие, МПа:						
3 сут.	31,0	31,5	31,9	31,9	31,6	31,5
28 сут.	51,4	53,8	56,3	56,7	55,7	55,5

Анализируя данные таблицы, можно сказать, что механо-химическая обработка портландцемента практически не влияет на набор прочности в ранние сроки. Однако, прочность на сжатие цементно-песчаных образцов в возрасте 28 суток увеличивается на 23 %, что можно использовать для сокращения расхода цемента в бетонных изделиях. Как показывают данные, сокращение расхода цемента может достигать 15 ... 20 % [4–7].

Проведенные исследования позволили сформулировать следующие выводы: введение наномодификатора на основе флороглюцинофурфурольных олигомеров в количестве 0,03 % от массы цемента позволяет увеличить удельную поверхность и тонкость помола более чем на 35 % и 3 % соответственно; уменьшить значения нормальной густоты цементного теста на 10 %; уменьшить начало срока схватывания на 30 %, конец – на 24 %. При этом прочность образцов на основе механо-активированного портландцемента возрастает 23 %.

Таким образом, механо-химическая обработка цементного клинкера путем модифицирования поверхности частиц на наноуровне в процессе помола портландцемента повышает качество последнего.

**Работа выполнена в рамках научного проекта № 14-41-08015 р офд м при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Плотников В.В. Повышение эффективности механо-химической активации цементных композиций в жидкой среде: : дис. ... д-ра техн. наук. М.: 2000. 427 с.
2. Слюсарь О.А., Шаповалов Н.А., Прохина А.В. Поверхностные свойства глин, модифицированных СВЧ-излучением // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 3. С. 27–30.
3. Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Поверхностно-активные модификаторы для водных минеральных суспензий, применяемых в строительной индустрии // В сборнике: Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого Российским фондом фундаментальных исследований и Правительством Белгородской области Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2015. С. 469–476.
4. Слюсарь А.А., Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Регулирование реологических свойств цементных смесей и бетонов добавками на основе оксифенолфурфурольных олигомеров // Строительные материалы. 2008. №7. С.42–43.
5. Shapovalov N.A., Slyusar O.A. Complex diluting additives for kaoline suspensions // World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. № 11. С. 1473–1477.
6. Shapovalov N.A., Slyusar O.A. Influence of complex additives on electrosuperficial properties of kaolin suspensions // World Applied Sciences Journal. 2013. Т. 24. № 11. С. 1478–1482.
7. Shapovalov N.A., Slyusar O.A., Skuryatina E.Y. Additive for kaolin suspensions on the basis of production wastes // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Т. 10. № 5. С. 12341–12352.
8. Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А., Слюсарь О.А. Влияние олигомерных электролитов на агрегативную устойчивость и реологические свойства водных минеральных суспензий // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68. № 3. С. 384–390.
9. Poluektova V.A., Makushchenko I.S., Chernikov R.O. Comparative analysis of the effectiveness hyper – and superplasticizers in mineral suspensions // В сборнике: Science, technology and Higher Education Materials of the IX International Research and Practice conference. 2015. С. 185–192.
10. Valentina A. Poluektova, Nikolay A. Shapovalov and Andrey I. Gorodov. Modifiers On The Base Of Oxyphenol Chemical Production Waste For The Industrial Mineral Suspensions // International journal of applied engineering research. 2015. Т 10. №21. С. 42654–42657.
11. Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Kosukhin M.M., Slusar A.A. Plasticizing Additives For Water Mineral Dispersions On The Basis Of Oxyphenol Oligomers // Advances in Natural and Applied Sciences. 2014. Т. 8. № 5. С. 373–379.
12. Полуэктова В.А. Регулирование реологических свойств и агрегативной устойчивости водных минеральных суспензий суперпластификатором на основе флороглюцинофурфурольных олигомеров: дис. ... канд. техн. наук / Белгород, 2006. 162 с.
13. Слюсарь А.А., Полуэктова В.А., Здоренко Н.М. Суперпластификатор СБ-ФФ как добавка для цементных и бетонных смесей // Известия вузов. Строительство. 2006. №10. С. 16–20.
14. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Мухачева В.Д., Макущенко И.С. Проблемы синтеза флороглюцинофурфурольных олигомеров и их анализ по инфракрасным спектрам // Современные проблемы науки и образования. 2015. №1–1. С. 122.
15. Шаповалов Н.А., Полуэктова В.А. Наномодификатор для цементных смесей и бетона // Вестник Белгородского государственного тех-

нологического университета им. В.Г. Шухова. 2015. № 5. С. 72–76.

16. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Слюсарь А.А. Суперпластификатор на основе флороглюцинофурфурольных олигомеров для водных минеральных суспензий. Белгород: Изд-во БГТУ, 2012. 108 с.

17. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Бялятинская Л.Н. Синтез и строение суперпластификаторов на основе оксифенольных олигомеров //

Фундаментальные исследования. 2013. № 11-6. С. 1136–1141.

18. Полуэктова В.А., Шаповалов Н.А., Бялятинская Л.Н. Адсорбция оксифенолфурфурольных олигомеров на дисперсных материалах // Фундаментальные исследования. 2012. № 11-6. С. 1470–1474.

19. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов. 3-е изд., исправл.-СПБ: Химия, 1995. 400с.

Poluectova V.A., Shapovalov N.A., Lomachenko D.V., Stolyarova Z.V., Evtushenko E.I.
MECHANICAL CHEMICAL ACTIVATION OF PORTLAND CEMENT
BY NANOMODIFIER BASED ON FLOROGLUCINFURFUROL OLIGOMERS

It was identified the possibility of mechanical chemical treatment of cement clinker by modifying the surface of the particles at the nanoscale in grinding process of Portland cement. Studies on modified Portland cement were carried out. It was proved that the introduction of the nanomodifier based on floro-glucinfurfurol oligomers allows to increase the specific surface and grinding fineness of Portland cement; to reduce the value of the normal density of cement stuff; to minimize the setting time. Meanwhile the strength of the cement-sand samples based on mechanical activated Portland cement increases significantly. It was defined the fact of forming of the nano layer from molecules of modifier by adsorption on the surface of the phases border with extremely high properties of modified cement.

Key words: *nanomodifier, mechano-chemical activation, Portland cement, surface grinding fineness, setting time, strength of a cement stone.*

Полуэктова Валентина Анатольевна, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

E-mail: valpo@freemail.ru

Шаповалов Николай Афанасьевич, доктор технических наук, профессор, первый проректор.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

E-mail: valpo@freemail.ru

Ломаченко Дмитрий Владиславович, кандидат технических наук.

Терракон консалтантс.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.34.

E-mail: dsubwayl@yahoo.com

Столярова Злата Владиславовна, кандидат экономических наук, доцент кафедры теории и методологии науки.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

E-mail: zlatast@mail.ru

Евтушенко Евгений Иванович, доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д.46.

E-mail: valpo@freemail.ru