

	Д Р - 3		
	, 1 Л С Т		
	, 0 9 (0 , 0 2 Д Р - 3 + 0 , 0 7 Л С Т)		

Характер влияния добавок при измельчении доменного гранулированного шлака коррелируется с измельчением двухкомпонентного вяжущего цемент-шлак. При этом увеличение абсолютного прироста степени измельчения обуславливается тем фактом, что портландцементный клинкер является более легко размалываемым компонентом по сравнению с доменным гранулированным шлаком.

Выводы. Использование добавки на основе отхода резорцина позволяет интенсифицировать измельчение доменного гранулированного шлака и почти на 20 % увеличивает удельную поверхность портландцемента с использованием шлака. Частичная замена добавки ЛСТ добавкой ДР-3 позволит добиться синергетического эффекта, повысить производительность мельниц и улучшить энергоэффективность производства цемента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Классен В.К., Борисов И.Н., Мануйлов В.Е. Техногенные материалы в производстве цемента // Международный журнал экспериментального образования. 2010. № 10. С 80-81.
2. Классен В.К. Энерго-ресурсосбережение в производстве цемента / Современные наукоемкие технологии. 2004. № 1. С. 31
3. Ломаченко Д.В., Кудеярова Н.П. Влияние поверхностно-активных свойств добавок на размолоспособность цементного клинкера / Строительные материалы. 2010. № 8. С. 58-64.
4. Шаповалов Н.А., Ломаченко Д.В. Получение композиционных цементов с использованием интенсифицирующей добавки / Фундаментальные исследования, 2013. № 4-1. С. 71-74.

Kudeyarova N. P., Lomachenko D.V.

THE OPTIMIZATION OF BLAST-FURNACE SLAG GRINDING PROCESS WITH INTENSIFIERS

Blast-furnace slag is one of the widely use component for composite binder and introduced in the system during portland cement grinding process. Blast-furnace and electric furnace slag have difference in structure and also have bigger strength compare to cement clinker, which can characterized their lower grindability. Introduction of additives allow increasing grindability of portland cement.

It was found that additive based on resorcinol waste production can intensify grinding process of blast-furnace slag and more efficient compare the other additives because it decrease surface tension on solid-gas interface, and also structure of additive which contain aromatic rings. Using of this addive allow increase specific surface of cement with blast-furnace slag addition up to 20% and optimize energy consuming during production process.

Key words: granular slag, dispersants, intensification of grinding.

Шошин Е.А., канд. техн. наук, доц.
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина
Широков А.А., канд. биол. наук,
Центр коллективного пользования «Симбиоз» ИБФРМ РАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕВОДАМИ ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ГИДРАТАЦИИ

Shoshin234@mail.ru

Исследование изменений электрокинетического потенциала цементных паст выявило высокую чувствительность поверхностного заряда частиц в жидкой фазе цементной пасты к присутствию модифицирующих углеводов. Изменения электрокинетического потенциала носят колебательный или экстремальный характер в зависимости от вида модифицирующего углевода.

Ключевые слова: цементные пасты, электрокинетический потенциал, углеводы, структура углеводов.

Индукционный период гидратации цемента – одна из наиболее важных стадий гидратационного процесса, в ходе которой закладываются основные параметры будущего цементного камня [1,2]. Кроме того, именно на этой стадии цементная система испытывает массивное воздействие добавок, регулирующих реологические и другие параметры смеси. Основной особенностью индукционного периода является низкая скорость гидратационных процессов – на термокинетической кривой тепловыделение системы близко к нулю. Присутствие добавок усложняет картину поведения цементной системы, меняя в том числе, термокинетическую кривую гидратации цемента.

Существуют различные модели, описывающие природу индукционного периода: образование поверхностных пленок из первоначальных гидратных образований на поверхности C_3S , разрушающихся к концу индукционного периода за счет старения и уплотнения [3,4]; образование полупроницаемых мембран из малорастворимых продуктов гидратации и их разрушение к концу индукционного периода в результате действия осмотического давления [5,6]; представление индукционного периода как стадии медленного зародышеобразования С-S-H-геля, окончание которой сопровождается резким ускорением гидратационных процессов (стадия роста частиц) [7, 8]; торможение кристаллизации $Ca(OH)_2$ ионами кремния до тех пор, пока уровень пересыщения раствора не достигнет некоей критической величины (конец индукционного периода) [9, 10]. Однако ни одна из описанных моделей не способна в полной мере объяснить все наблюдаемые в ходе гидратации цемента явления.

В ходе калориметрических исследований гидратации C_3S авторы [11] обнаружили экзотермический эффект, соответствующий образо-

ванию на поверхности частиц C_3S наночастиц цементного геля. Дальнейшие исследования различных видов портландцемента показали, что обнаруженный экзотермический эффект является характерным и связан, с одной стороны, с образованием на поверхности частиц клинкера пор, а с другой, с началом лавинообразного формирования на поверхности клинкерных частиц наночастиц С-S-H-геля [12]. Указанный экзотермический эффект проявляется в конце индукционного периода, его величина и временное положение зависят от удельной поверхности исходного цемента и его типа. Результаты работ [11, 12] свидетельствуют в пользу модели, где индукционный период представляется результатом замедления стадии зародышеобразования гидратных новообразований.

Образование частиц новой фазы не может не отразиться на электрокинетических характеристиках цементной системы. Предварительная проверка этой гипотезы показала, что окончание индукционного периода гидратационного процесса цементной пасты сопровождается скачкообразным ростом электрокинетического потенциала системы (рис. 1) [13].

Различные авторы отмечают, что в присутствии углеводов наблюдаются значительные изменения в структуре гелевой фазы [14...16]. А основной причиной многих наблюдаемых явлений авторы [17] видят специфические взаимодействия (водородная связь) между углеводами и гидросиликатами. Специфические взаимодействия углеводов с гидросиликатами будут неизбежно проявляться и на стадии фазообразования, в частности, в изменениях параметров, индукционного периода гидратационного процесса. Изменения параметров индукционного периода должны отразиться и на характере электрокинетического потенциала зародышевой фазы модифицированной цементной пасты. Таким

образом, изменения электрокинетического потенциала (Z -потенциала) модифицированной цементной пасты могут служить индикатором

изменений характера фазообразования в присутствии модификаторов.

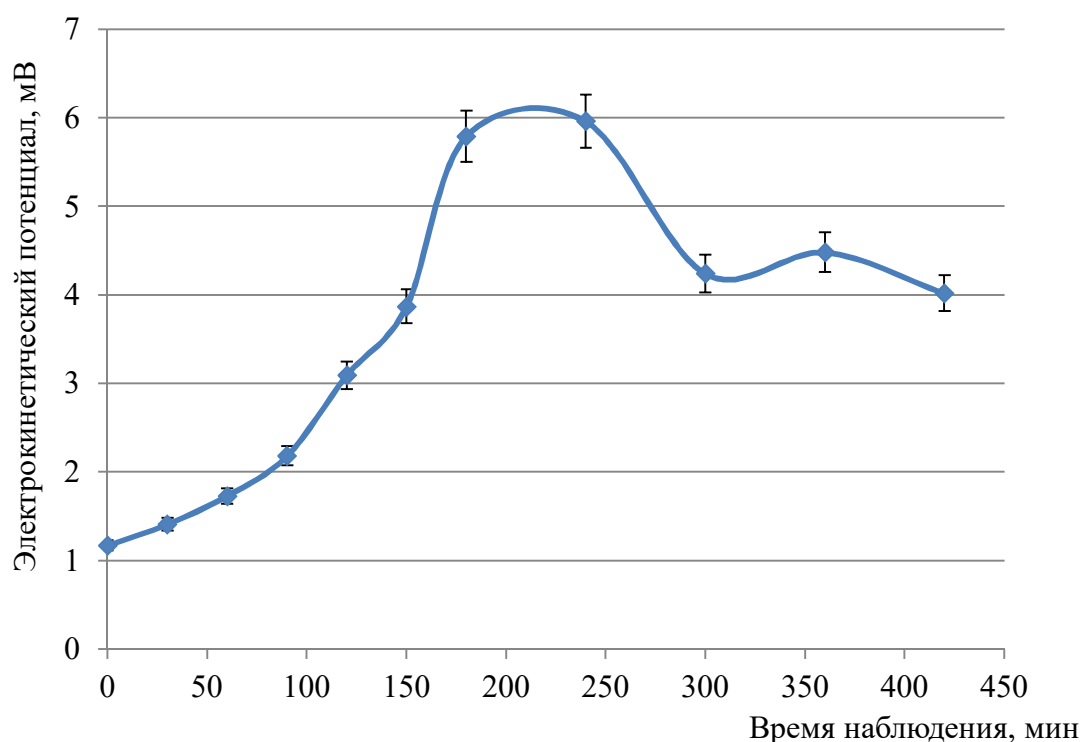


Рис. 1. Изменения электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы цементной пасты

Для проверки данной гипотезы были исследованы цементные пасты, модифицированные различными моно- и дисахаридами.

В качестве моносахаридов были использованы изомерные арабиноза, рибоза, ксилоза; в качестве дисахаридов – изомерные сахароза, лактоза и мальтоза. В качестве объекта исследования был выбран бездобавочный цемент вольского завода ПЦ-400 Д0, аналогичный по химическому составу исследованному авторами [11] и характеризуемый удельной поверхностью $S_{уд}=3900 \text{ см}^2/\text{г}$.

В качестве инструмента наблюдения, позволяющего отслеживать изменения электрокинетических свойств частиц в жидкой фазе, был выбран метод регистрации электрокинетического потенциала методом динамического рассеяния света (ДРС), реализованный в системе для характеристики наночастиц Malvern Zetasizer Nano ZS, («Malvern», Великобритания), мощность лазера $10 \text{ мВт}/\text{см}^2$, угол рассеяния 173 град . Измерение проводилось в Центре коллективного пользования научным оборудованием в области физико-химической биологии и нанобиотехнологии «Симбиоз» Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов Российской академии наук (ИБФРМ РАН).

Препараты для измерения представляли собой 1,5 % суспензии цемента в деионизированной воде Milli-Q, подвергнутые кратковременной (30 с) обработке в ультразвуковой бане (УЗУМИ-05, Трима, Россия). Для увеличения точности измерения, подготовленные препараты подвергали кратковременной изотермической выдержке (1 мин), в ходе которой происходила седиментация грубых частиц цемента, что позволило сконцентрировать в жидкой фазе частицы размером до 2...3 мкм.

Из приведенных данных следует, что в начале гидратационного процесса (первые 30 мин) углеводы не взаимодействуют с частицами цемента, т.к. отсутствуют существенные изменения Z -потенциала модифицированных цементных систем (колебания исходной величины Z -потенциала модифицированных паст не превышают 2,6 %, т.е. находятся в пределах экспериментальной ошибки). Согласно общим представлениям о кинетике гидратационных процессов, первые 30 мин гидратации включают в себя преиндукционный период, когда наблюдается активный гидролиз силикатов и насыщение водного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1]. Взаимодействие дисахаридов с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, по-видимому, является конкурирующим процессом, ингибиру-

ющим адсорбционные взаимодействия дисахаридов и цемента. На 90-й минуте гидратации наблюдается рост Z-потенциала как модифицированных, так и контрольного составов, однако величина роста для каждого из модифицированных составов индивидуальна, что, по-видимому, связано с образованием поверхностных углевод-силикатных комплексов [17] и изменением структуры адсорбционной (Штерновской) части

двойного электрического слоя (ДЭС). Дальнейшие наблюдения показали, что кинетические кривые приобретают колебательный характер, а частота и амплитуда колебаний определяются модифицирующим углеводом. Среди рассмотренных углеводов выделяется лактоза, в присутствии которой колебательный процесс начинается уже через 60 мин гидратации.

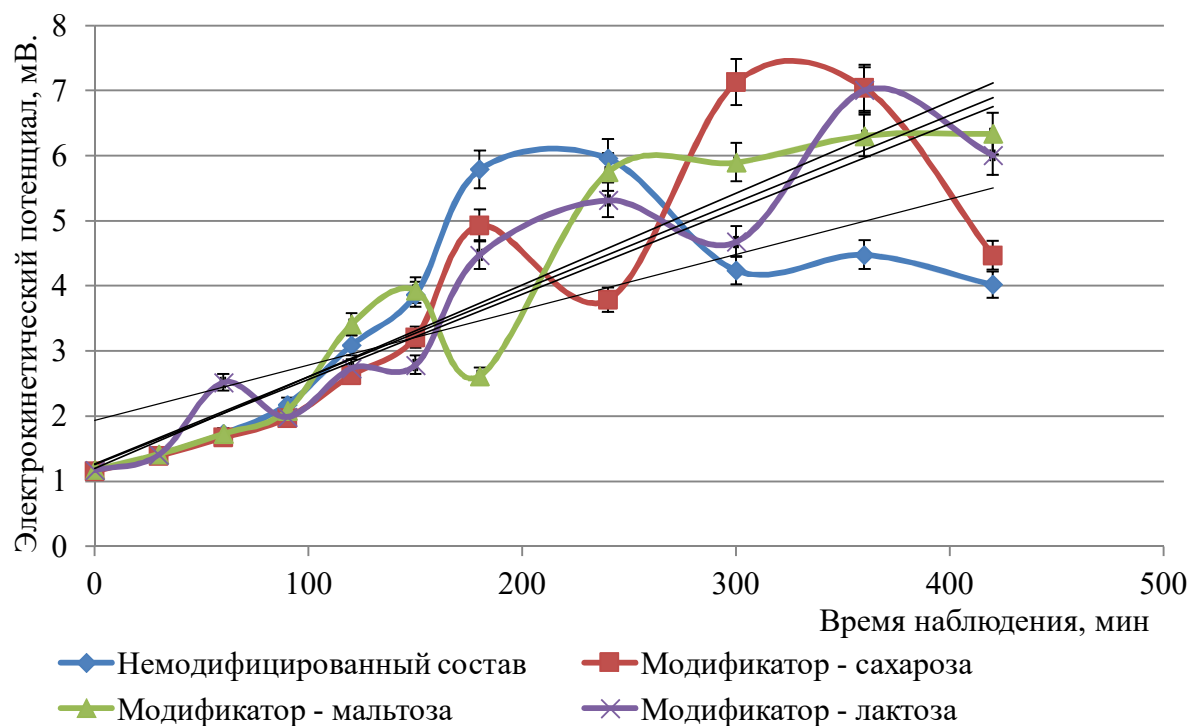


Рис. 2. Изменение электрокинетического потенциала цементных паст, модифицированных дисахаридами (содержание углеводов 0,003 моль/100 г цемента)

Таблица 1

Изменения электрокинетического потенциала (мВ) модифицированных дисахаридами цементных суспензий во времени

Время наблюдения (экспозиция), мин	Модификатор (3ммоль/100г цемента)			
	-	сахароза	мальтоза	лактоза
0	1,17	1,15	1,18	1,17
30	1,41	1,39	1,42	1,41
60	1,73	1,67	1,73	2,52
90	2,18	1,97	2,09	1,99
120	3,09	2,63	3,41	2,74
150	3,87	3,21	3,94	2,79
180	5,79	4,93	2,62	4,48
240	5,96	3,79	5,75	5,32
300	4,24	7,13	5,9	4,68
360	4,48	7,04	6,31	7,01
420	4,02	4,47	6,34	6,01

Сравнительный анализ представленных кинетических кривых изменения Z-потенциала модифицированных цементных паст показал, что если на кинетической кривой контрольного

состава наблюдается один широкий экстремум (в интервале 180...240 мин), то на кинетических кривых модифицированных составов наблюдается от 2 до 4 максимумов различной протяженности и интенсивности. Общим для всех модифицированных составов является более крутой

по сравнению с контрольным составом тренд на увеличение Z-потенциала системы (рис 2). Большой по сравнению с контрольным составом Z-потенциал модифицированных цементных паст предсказуем - внедрение в адсорбционный слой ДЭС объемных молекул углеводов сопровождается ростом электрокинетического потенциала в результате вытеснения противоионов в диффузную часть ДЭС, и чем глубже развитие адсорбционного процесса, тем выше величина Z-потенциала модифицированной системы. А вот выраженный колебательный характер кинетических кривых модифицированных систем может свидетельствовать: 1 - о наличии адсорб-

ционно-десорбционных процессов (в силу изменения структуры поверхности растущих наночастиц цементного геля); 2 - об изменении траектории эволюции наночастиц в присутствии углеводов [18]; 3 - о дифференцированном взаимодействии дисахаридов с минералами клинкера [17]. В любом случае обнаруженные колебательные процессы свидетельствуют о значительном изменении процессов фазообразования цементного геля в присутствии углеводов; изменения носят строго индивидуальный характер и однозначно связаны с пространственной структурой модифицирующего углевода.

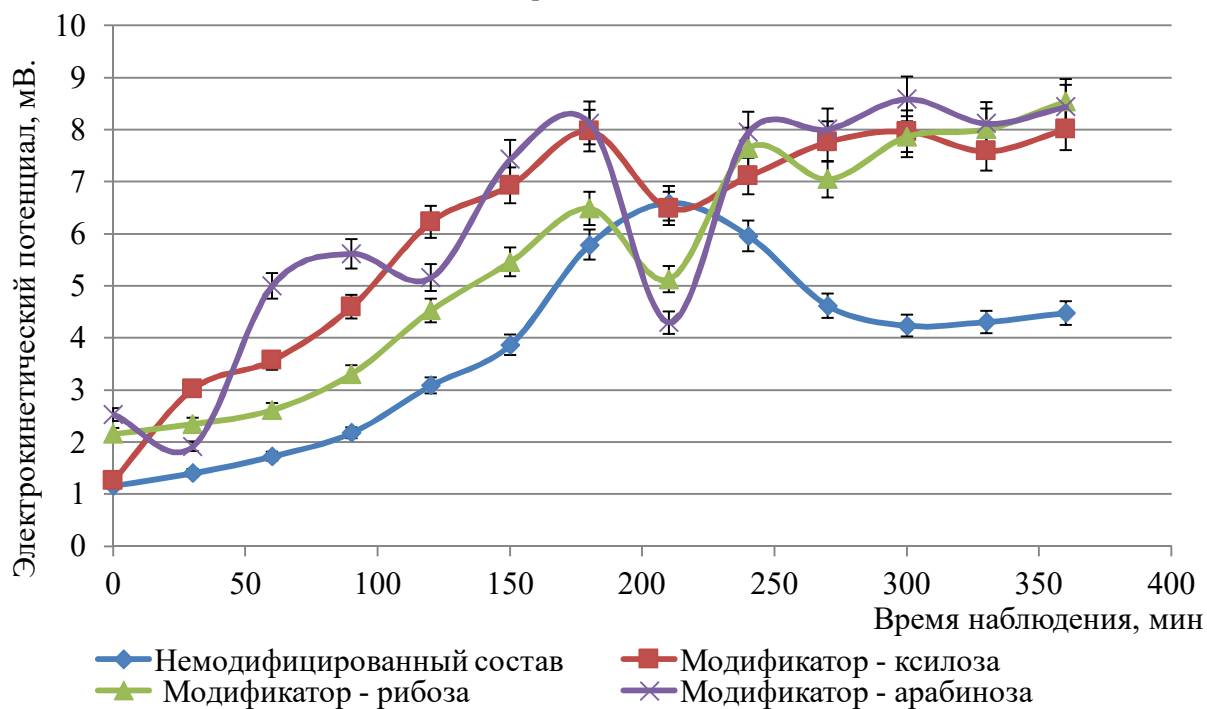


Рис. 3. Изменение электрокинетического потенциала цементных паст, модифицированных моносахаридами (содержание углеводов 0,003 моль/100 г цемента)

Таблица 2

Изменения электрокинетического потенциала (мВ) модифицированных моносахаридами цементных суспензий во времени

Время наблюдения (экспозиция), мин	Модификатор (Зммоль/100г цемента)			
	-	ксилоза	рибоза	арабиноза
0	1,17	1,26	2,16	2,53
30	1,41	3,02	2,35	1,92
60	1,73	3,57	2,62	5
90	2,18	4,6	3,31	5,62
120	3,09	6,23	4,53	5,16
150	3,87	6,93	5,46	7,43
180	5,79	7,98	6,49	8,13
210	6,59	6,49	5,13	4,3
240	5,96	7,11	7,65	7,95
270	4,62	7,77	7,05	8,01
300	4,24	7,97	7,87	8,59
330	4,31	7,59	8,01	8,12
360	4,48	8,01	8,54	8,44

В случае модификации цементных паст моносахаридами наблюдаются иные особенности изменений электрокинетического потенциала: 1 - присутствие в системе различных моносахаридов обуславливает различные величины исходного Z-потенциала, что свидетельствует об активной адсорбции моносахаридов независимо от активности процессов гидролиза силикатов; 2 – в присутствие моносахаридов изменения кинетических кривых Z-потенциала имеют монотонный характер, за исключением арабинозы, в присутствие которой сформировался колебательный процесс; 3 – все кривые изменения Z-потенциала модифицированных систем имеют ярко выраженный минимум в районе 210 мин экспозиции, при этом следует отметить, что кривая контрольного состава в этом временном диапазоне имеет широкий максимум (рис. 3).

Иными словами, исследования Z-потенциала модифицированных цементных паст вскрывают принципиально различное поведение моно- и дисахаридов в цементных системах: если дисахариды формируют собственный уникальный для каждого из рассмотренных дисаха-

ридов характер кинетической кривой изменения Z-потенциала, то моносахариды формируют идентичные кинетические кривые. Такие принципиальные различия в характере кривых изменения Z-потенциала возможно объяснить спецификой взаимодействия моно- и дисахаридов с гидросиликатами. Согласно [17], глюкоза находится в водных растворах в открытой форме, что позволяет ей взаимодействовать с гидратированной поверхностью альдегидной группой, последнее обуславливает перпендикулярную ориентацию молекул глюкозы на минеральной поверхности, минимальное ее экранирование и как следствие, минимальное затруднение адсорбтом процессов гидратации. По всей видимости, эта логика применима и в отношении рассмотренных пентоз: несмотря на структурные различия моносахаридов-изомеров кривые изменения Z-потенциала имеют высокую степень идентичности, т.е. для всех рассмотренных модифицирующих моносахаридов-альдопентоз изменения в гидратационном процессе носят идентичный характер и от структуры моносахарида не зависят.

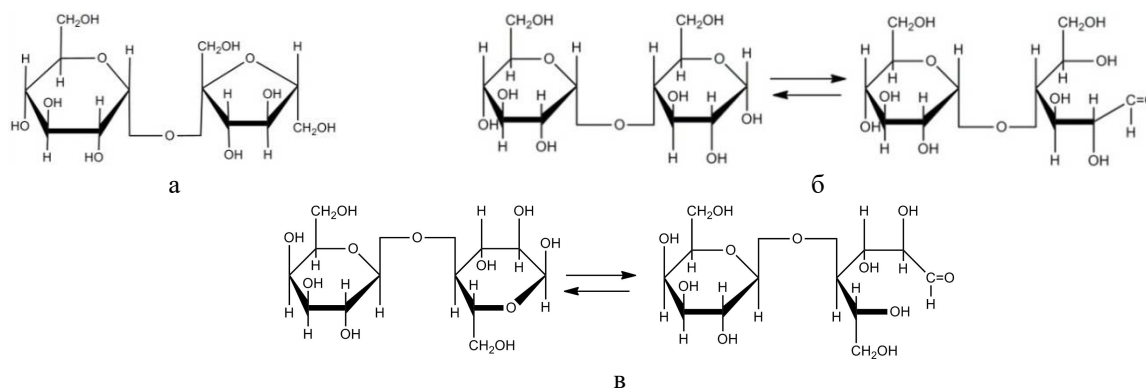


Рис. 4. а – сахароза, б – мальтоза и ее таутомер, в - лактоза и ее таутомер.

Иная ситуация наблюдается в случае присутствия в цементной системе дисахаридов. В случае сахарозы наблюдается ориентация дисахаридов вдоль плоскости силиката, что обеспечивает множественные водородные связи углевода с силоксановыми группами и, как следствие, высокую ингибирующую активность сахарозы в отношении гидратационных процессов [17]. Как и сахароза, лактоза и мальтоза обладают пиранозным циклом, не подвергающимся раскрытию в водных растворах (рис. 4). Именно различия в структуре указанных пиранозных циклов лактозы и мальтозы обуславливают индивидуальный характер изменений Z-потенциала соответствующих модифицированных цементных систем.

Таким образом, изменения электрокинетического потенциала на протяжении индукционного периода гидратации цемента являются индикатором характера процессов взаимодействия углеводов с гидратирующей цементной системой. Взаимодействие моносахаридов и дисахаридов с зародышевой фазой портландцемента протекает по различным механизмам и определяется, с одной стороны, наличием циклического фрагмента молекулы дисахаридов, не вступающего в водных растворах в процессы таутомерии, а с другой стороны, структурой циклического фрагмента молекулы углевода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. Добавки в бетон: справочное пособие. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
2. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. 560 с.
3. Brown P.W., Galuck K., Fronsdorff G. A kinetic model for the Hydration of tricalcium silicate // Cem. Concr. Res. 1985. №15. pp. 35-41.
4. Jennings H.M. Aqueous solubility relationship for two types of calcium silicate hydrate // J. Am. Ceram. Soc. 1986. v.69. №8. pp. 614-618.
5. Double D.D. New developments in understanding the chemistry of cement hydration // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1983. A 310. pp. 53-66.
6. Birchall J.D., Howard A.J., Bailey J.E. On the hydration of Portland cement // Proc. R. Soc. Lond. 1978. A360. pp. 445-453.
7. Fierens P., Verhagen J.P. Hydration of tricalcium silicate in paste – kinetics of calcium ions dissolution in the aqueous phase // Cem. Concr. Res. 1976. №6. pp. 337-342.
8. Odler I., Dörr H. Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period // Cem. Concr. Res. 1979. №9. pp. 277-284.
9. Wu Z.-Q., Young J.F. Formation of calcium hydroxide from aqueous suspension of tricalcium silicate // J. Am. Ceram. Soc. 1984. v.67. №1. pp. 48-52.
10. Коупленд Л.Е., Вербек Дж. Дж. Структура и свойства затвердевшего цементного теста // VI Междунар. конгр. по химии цемента. - Т.2, книга 1.-М.: Стройиздат, 1976. 258 с.
11. Makar J.M., Chan G.W., Esseghaier K.Y. A peak in the hydration reaction at the end of the cement induction period // Journal of materials science. 2007. v.42. №4. pp. 1388-1392.
12. Makar J.M., Chan G.W. End of induction period in ordinary Portland cement as examined by high-resolution scanning electron microscopy // Journal of the American ceramic society. 2008. v.91. №4. pp. 1292-1299.
13. Шошин Е.А., Иващенко Ю.Г., Широков А.А., Руфимский П.В. Влияние фазовых переходов на электрокинетический потенциал дисперсной фазы цементной пасты // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2014. №1 вып.74. С. 108-111.
14. Глекель Ф.Л. Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим. Ташкент: изд-во "ВАН", 1974. 123 с.
15. Maria C. Garci Juenger, Hamlin M. Jennings. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes // Cement and Concrete Research. 2002. №32. pp. 393-399.
16. Шошин Е.А. Особенности влияния моно- и дисахаридов на процессы формирования гелевой фазы цементного камня // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. №4. С. 28-32.
17. Benjamin J. Smitha, Aditya Rawala, Gary P. Funkhouser, Lawrence R. Robertsc, Vijay Guptad, Jacob N. Israelachvilia,1, and Bradley F. Chmelka. Origins of saccharide-dependent hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces // PNAS. 2011. v.108. № 22. pp. 8949-8954.
18. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии // Рос. Хим. Журнал. 2002. Т.46. №5. С. 7-14.

Shoshin E.A., Shirokov A.A.

STUDY ON ZETA POTENTIAL OF EARLY CEMENT HYDRATION PHASE TO THE PRESENCE OF CARBOHYDRATES

The zeta potential of early cement hydration phase is high sensitivity to the presence of carbohydrates. Changing zeta potential has vibrational or extreme character depending on the presence of carbohydrate in the cement suspension.

Key words: cement paste, zeta potential, carbohydrate, the structure of carbohydrates.