

Ломаченко Д. В., канд. техн. наук, ст. преп.,  
Шаповалов Н. А., д-р техн. наук, проф.,  
Яшуркаева Л. И., канд. техн. наук, доц.,  
Гребенюк А. А., студент

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова

## ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ЦЕМЕНТА С ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

dsubway1@yandex.ru

Описано влияние адсорбционных и поверхностно-активных свойств модифицирующих добавок на свойства цемента и других модельных систем, а также взаимосвязь между упомянутыми свойствами и процессами измельчения цемента. Установлено что добавки, обладающие большей поверхностной активностью на границе раздела твердое тело-газ в большей степени влияют на процессы измельчения цемента.

**Ключевые слова:** помол цемента, поверхностно-активные свойства, адсорбция

В настоящее время в промышленности строительных материалов огромное значение имеет энергосбережение, что является критически важным в производстве портландцемента, особенно в процессе его измельчения, поскольку затраты на измельчение цемента составляют 10% от всех затрат при выпуске продукции [1].

Номенклатура добавок-интенсификаторов, используемых в процессе измельчения цемента и композиционных вяжущих на его основе, довольно разнообразна, однако в основном используются добавки, имеющие органическую природу. Данные добавки можно разделить на две большие группы: полимерные и неполимерные [2, 3].

В работе проводились исследования по оценке влияния различных соотношений продуктов, обеспечивающих интенсификацию процесса помола цемента. В качестве таких продуктов в работе использовались ЛСТ ОАО «Сясьский ЦБК», отход производства резорцина ОАО «Оргсинтез» (г. Новомосковск), и добавка ДР-3 [4, 5] на основе отхода производства резорцина, изготовленная в БГТУ им. В.Г. Шухова.

На процесс измельчения минеральных веществ очень важное влияние оказывает изменение поверхностного натяжения на границе раздела фаз твердое тело-газ, и именно изменение на данной границе раздела фаз зачастую позволяет сделать вывод об эффективности применяемого интенсификатора помола. Согласно теории Ребиндера введение поверхностно-активных веществ при измельчении материалов значительно интенсифицирует этот процесс. Одной из величин, характеризующих свойства ПАВ, является поверхностная активность ( $g$ ), и чем больше поверхностная активность, тем больше выражены свойства ПАВ. [6] Поверхностно-активные вещества не только помогают разрушить материал за счет действия расклинивающего давления, но и стабилизируют дисперсное состояние, так как, покрывая поверхность ча-

стиц, они уменьшают возможность обратного их слипания. Это способствует увеличению агрегативной устойчивости дисперсной системы и сохранению высокодисперсного состояния материала [7].

Расчет поверхностной активности добавок на границе раздела раствор-газ проводился по следующей формуле:

$$g = - (d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$$

где  $g$  – поверхностная активность;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $c$  – концентрация добавки.

Значения поверхностного натяжения были рассчитаны исходя из изотерм поверхностного натяжения добавок на границе раздела фаз водный раствор – воздух (рис. 1).

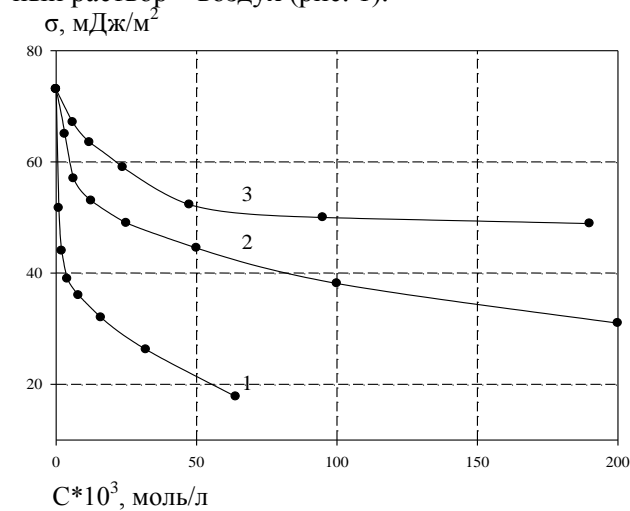


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения на границе раздела фаз раствор-воздух:

1 – ДР-3; 2 – ЛСТ; 3 – Отход резорцина

Измерения проводились сталагмометрическим методом и методом наименьшего давления пузырька воздуха. За конечные результаты принимались усредненные значения поверхностного натяжения. Расчеты показали, что добавка содержащая непосредственно отход резорцина имеет наименьшую поверхностную активность на данной границе раздела фаз, а добавка ДР-3 – наибольшую. Величина поверхностной активно-

сти возрастает в ряду: отход производства резорцина – ЛСТ – ДР-3.

Однако для сухого измельчения материалов более важным фактором будет изменение на границе раздела фаз твердое тело – газ. Оценку изменения поверхностного натяжения на данной границе раздела проводили следующим образом: на мраморной пластинке измерялся краевой угол смачивания исследуемых добавок разной концентрации. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Значения краевого угла смачивания ( $\Theta$ , °)  
для различных добавок

Добавка	Концентрация добавок, % масс.					
	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
Отход производства резорцина	69	65	60	54	50	48
ЛСТ	69	64	59	52	48	45
ДР-3.	69	66	59	52	47	43

После этого пластинка погружалась в раствор исследуемой добавки, после чего краевой угол смачивания измерялся повторно.

Таблица 2  
Повторное измерение значений краевого угла смачивания ( $\Theta$ , °) для различных добавок

Добавка	Концентрация добавок, % масс.					
	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
Отход производства резорцина	67	62	58	52	47	44
ЛСТ	65	59	53	48	44	39
ДР-3.	62	55	50	46	41	36

Изменение краевого угла смачивания в данном случае свидетельствует об изменении поверхностного натяжения на границе раздела фаз твердое тело – газ, поскольку модифицируется поверхность из-за того что меняется краевой угол. Исходя из данных, представленных в табл., изменение краевого угла смачивания добавки ДР-3 является более существенным по сравнению с ЛСТ и отходом резорцина. Это позволяет сделать вывод о том, что добавка ДР-3 оказывает более сильное влияние на изменение поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело – газ в процессе помола цементного клинкера по сравнению с ЛСТ и отходом производства резорцина.

Не менее важным моментом, влияющим на процесс помола цемента, является изучение адсорбционных свойств добавок на его частицах. Адсорбция поверхностно-активных веществ при измельчении твердых тел приводит к частичному насыщению свободных химических связей на поверхности тела, препятствуя смыканию трещин. Эффект Ребиндера, обуславливающий понижение прочности твердых материалов под влиянием поверхностно-активных веществ, име-

ет большое значение для повышения эффективности измельчения. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на микротрещинах, находящихся на поверхности частиц, снижают величину поверхностной межфазной энергии. В соответствии с уравнением Гриффитса трещины развиваются при условии соотношения энергий [8]:

$$\frac{G}{l} \geq \frac{S}{l} + \frac{W}{l},$$

где  $G$  – все виды энергии, способствующие развитию трещин;  $l$  – длина трещин;  $S$  – поверхностная энергия образующихся трещин;  $W$  – кинетическая энергия осколков.

Благодаря поверхностно-активным веществам величина  $S/l$  снижается, что в свою очередь, уменьшает величину  $G/l$ , т.е. энергозатраты на развитие трещин уменьшаются. Эффект Ребиндера проявляется при введении поверхностно-активных веществ и с использованием механического воздействия на разрушаемые материалы. Добавки, смачивающие материал, способствуют проникновению дисперсионной среды в места дефектов и с помощью капиллярных сил облегчают разрушение твердых частиц. Поверхностно-активные вещества не только помогают разрушить материал за счет действия раскливающего давления, но и стабилизируют дисперсное состояние, так как, покрывая поверхность частиц, они уменьшают возможность обратного их слипания. Это способствует увеличению агрегативной устойчивости дисперсной системы и сохранению высокодисперсного состояния. [8].

Если под влиянием механического воздействия в частице образовалась микротрещина, но нагрузка для выполнения условия Гриффитса недостаточна, то после устранения нагрузки трещина должна «стянуться». Однако в присутствии добавок вероятность такого процесса уменьшается. При повторных нагрузках появляются новые трещины, что, в конце концов, приводит к значительному снижению усталостной прочности. Поверхностно-активные вещества избирательно адсорбируются поверхностью жидкости или твердого тела с последующим понижением поверхностного натяжения твердого тела или жидкости. Под влиянием адсорбции прочность твердых тел может быть снижена на 50-60%.

Для исследования механизма адсорбции на границе раздела раствор-твердое тело наряду с цементом использовался мел в качестве модельной системы. Адсорбция добавки на дисперсных материалах изучалась спектрометрическим методом по убыли концентрации исследуемых материалов в дисперсионной среде после установления равновесия адсорбции. Предварительными исследованиями было показано, что адсорб-

ционное равновесие устанавливается в течение нескольких минут. После центрифугирования определялась оптическая плотность раствора. По калибровочному графику определяли концентрацию вещества и строились изотермы адсорбции (рис. 2).

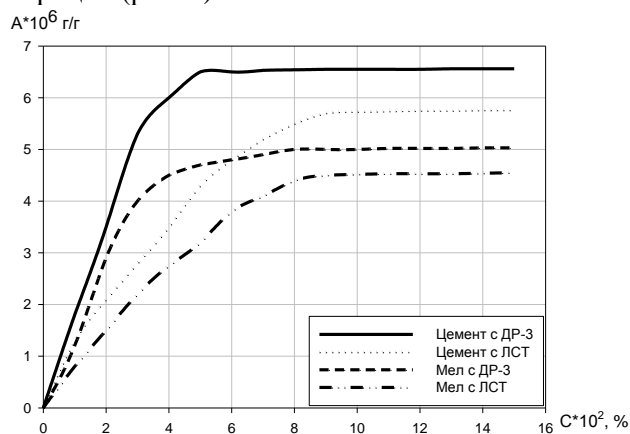


Рис. 2. Адсорбция добавок на частицах цемента и мела на границе раздела раствор-твердое тело

Как видно из рисунка изотермы представляют собой кривые, характерные для мономолекулярной адсорбции.

кулярной адсорбции. Заполнение монослоя при использовании добавки происходит при концентрации добавки ДР-3 0,04-0,05% в то время как для добавки ЛСТ данные значения составляют 0,1-0,12% масс %. При этом емкость монослоя (максимальная величина адсорбции) для добавки ДР-3 значительно выше чем для ЛСТ, что позволяет сделать вывод о том, что добавка ДР-3 в большей степени адсорбируется на частицах цемента и мела по сравнению с ЛСТ.

Взаимосвязь между изменением коллоидно-химических свойств и интенсифицирующей способностью подтвердилась при измельчении портландцементного клинкера ЗАО «Белгородский цемент» с исследуемыми добавками в условиях БГТУ им. Шухова исходя из ГОСТ 10175-85. Помимо клинкера в мельницу вводился гипс в количестве 5% для регулирования сроков схватывания. Время помола для всех образцов – постоянно. Количество вводимых добавок варьировалось от 0,02 до 0,12 %.

Таблица 3

Удельная поверхность измельченного портландцемента с добавками (м<sup>2</sup>/кг)

Добавка	Концентрация, %						
	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12
ДР-3	247,1	296,2	385,6	391,2	384,6	387,9	380,1
ЛСТ	247,1	262,3	273,5	283,7	291,2	293,3	290,1

Указанные данные позволяют сделать вывод о том, что добавка ДР-3 обладает большей интенсифицирующей способностью при условии ее использования в качестве интенсификатора помола по сравнению с добавкой ЛСТ. Кроме этого установлена взаимосвязь между коллоидно-химическими свойствами добавок и их влиянием на процесс измельчения цемента. Так, добавка ДР-3 обладающая большей эффективностью при измерении ее активности на границе раздела фаз твердое тело – газ и в большей степени адсорбируясь на частицах цемента по сравнению с добавкой ЛСТ, обеспечивает значительно большую интенсификацию процесса измельчения цемента.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимбаев Ш.М. Некоторые вопросы снижения энерго- и материалоемкости, повышения качества строительных материалов / Рахимбаев Ш.М., Аниканова Т.В. // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, 2007 - №1. С. 23-25.
2. Isomura H., Hayashi H., Tsukada K., Soeda K., Makino K., Takimoto M. Process for producing dispersant for powdery hydraulic composition. Pat. 6437027 USA publ. 20.08.2002.

3. Cheung J. H., Myers D. F. Processing additives for hydraulic cement Pat. 6048393 USA. publ. 11.04.2000

4. Ломаченко Д.В. Влияние поверхностно-активных свойств добавок на размолоспособность портландцементного клинкера / Д.В. Ломаченко, Н.П. Кудеярова // Строительные материалы, 2010. – №8. – С. 58-59.

5. Ломаченко Д.В. Диспергация цементного клинкера при помоле с новой органической добавкой / Д.В. Ломаченко, Н.П. Кудеярова, В.А. Ломаченко // Строительные материалы, 2009. - №7. с. 62-63.

6. Ломаченко В.А. Изучение адсорбционных и реологических свойств сырьевых материалов с добавкой СБ-3 / Ломаченко В.А., Яшуркаева Л.И., Яшуркаев О.В. // Успехи современного естествознания, 2008. - №9. с. 123-124.

7. Шаповалов Н.А. Управление структурой и свойствами высококонцентрированных дисперсных систем с использованием нанопроцессов и технологий / Шаповалов Н.А., Строкова В.В., Череватова А.В. // Промышленное и гражданское строительство, 2007. № 8. с. 17-18.

8. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашов В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.:Высшая школа, 1989. – 384 с.