

Эффективность применения механоактивации при производстве сухих строительных смесей

*Кузьмина В.П., к.т.н., Директор ООО «Колорит-Механохимия» (Москва)
Kuzmina V.P., D-r/ing, Director of Open Company "Colorit-Mehanohimia"
(Moscow)*

В. Оствальдом в 1887 г. введен в литературу термин «механохимия». В этом названии отражается причинная зависимость химической реакции от способа ее инициирования.

Согласно определению, данному академиком Ребиндером, «цель механохимии состоит в использовании или предотвращении тех химических реакций, которые вызываются или ускоряются механической активацией».

Часть механической энергии, подведенной к твердому телу во время активации, усваивается им в виде новой поверхности, линейных и точечных дефектов. Известно, что химические свойства кристаллов определяются наличием в них дефектов, их природой и концентрацией.

Механоактивация смеси численно равна суммарному изменению свободной энергии системы под действием механических сил.

Решение задачи повышения эффективности производства сухих строительных смесей (ССС) посредством механоактивации рецептурных компонентов сухой строительной смеси чрезвычайно актуально на данном этапе развития строительной технологии.

Одно из главных положений механоактивации заключается в том, что **может быть механоактивация без измельчения, но не может быть измельчения без активации**. Отсюда следует, что, во-первых, нельзя разделить измельчение и активацию: любое измельчение есть активация, так как под действием внешних сил увеличивается запас энергии измельчаемого вещества хотя бы за счет увеличения поверхностной энергии; во-вторых, любой измельчающий аппарат является механоактиватором.

Помол в любом аппарате даёт активацию обрабатываемого материала в большей или меньшей степени. Мы будем обсуждать механоактивацию при ускорении, превышающем земное притяжение 9,8 g. Такой процесс мы можем реализовать в виброцентробежных мельницах.



Рис. 1 ВЦМ 1т/час

Рассмотрим решение поставленной задачи поэтапно. Каждый компонент сухой строительной смеси играет свою собственную роль в строительной технологии, имеет характерное строение кристалла, различную твёрдость, способность к размалываемости и активации. В связи с этим, каждый компонент ССС необходимо активировать в соответствии с его свойствами по отдельному режиму механоактивации.

Чтобы не рассуждать беспредметно, рассмотрим конкретно процесс применения механоактивации для получения ССС для пола.

Сначала определимся с ролью каждого компонента рецептуры данной смеси, затем примем решение оптимизации процесса получения и качества ССС для пола.

Таблица 1. Рецептuru сухой строительной смеси для пола.

Наименование компонента смеси	Количество сухого вещества, в частях
1. Смешанное вяжущее (СВ)	1,0
5. Заполнитель мелкий Фр. 0 до 5мм	1,588
6. Наполнитель тонкодисперсный	1,02
Функциональные добавки:	
7. Полимерная добавка	0,0442
8. Водоудерживающая добавка	0,0022
9. Казеин	0,014
10. Противопенная добавка	0,0055
11. Замедлитель схватывания – лимонная кислота или её соли – Na, K	0,005
Сумма	3,2447

Примечание:

Соотношение вяжущего и песка - В:П=1:1,588

Соотношение вяжущего и заполнителя - В:З=1:2,6

ССС для пола. $\gamma_0=1316 \text{ кг/м}^3$, класс прочности – В 25, М «350», Расплав стандартного конуса – более 300 мм.

При затворении водой данной смеси в процессе её затвердевания образуется искусственный микробетон. Как видно из рецептуры, основной вес ССС приходится на заполнитель. Он состоит из кварцевого песка и тонкомолотого наполнителя, который применяется для уплотнения структуры камня в пустотах между зёрнами кварцевого песка.

Из этих двух компонентов наибольшей твёрдостью по Моосу обладает кварцевый песок, который активировать труднее, чем мягкий наполнитель.

Между твердостью минералов по шкале твердости Мооса и их поверхностной энергией существует вполне определённая зависимость.

Даже эти два компонента нецелесообразно активировать вместе, т.к.

наполнитель превратится в пудру и образует «подушку», которая не позволит активировать песок. Совместный помол всех компонентов ССС будет способствовать смешению компонентов между собой, но не позволит их активировать.

Следовательно, для механоактивации различных компонентов ССС необходимо регулировать вес помольной загрузки за счёт использования мелющих тел, изготовленных из различных материалов: металл, порфирит, уралит, винипласт.

После измельчения (механоактивации) свободная поверхность не является равновесной и статически устойчивой. В приповерхностном слое начинаются процессы перестройки в направлении к равновесному состоянию. Неравенство между свободной поверхностной энергией и поверхностным натяжением — одна из причин появления дефектов. Однако, практика показала, что механоактивированный цемент, расфасованный в горячем состоянии (60° С) в герметичную полимерную тару, сохранял свою активность в течение года и более. При этом в ёмкости создавался небольшой вакуум, о чём свидетельствовала приплюснутая форма полимерных бидонов.

Механоактивация кварцевого песка даёт:

- Образование активных центров на свежесформированной поверхности.
- Изменение реакционной способности.
- На поверхности твердого тела формируется поверхностный слой, в котором концентрируется «избыточная» энергия.
 - Изменение свободной энергии кварцевого песка вследствие механохимической активации обусловлено изменением суммы поверхностной и внутренней энергии.
 - Изменение внутренней энергии за счет дефектов структуры превышает прирост поверхностной энергии кварцевого песка в несколько раз, повышается химическая активность песка при нормальных условиях.
 - Значительно повышается структурообразующая роль песка и наполнителей.
 - На месте выхода дислокаций на поверхности кристаллов механоактивированных полупродуктов идет закрепление зародышей новообразований продуктов гидратации цемента.

Рассмотрим **целесообразность механоактивации вяжущих веществ**, составляющих смешанное вяжущее в рецептуре ССС для пола.

Прочность сцепления разрушенных горных пород в виде песка и наполнителя в единый конгломерат обеспечит смешанное вяжущее. Оно состоит из смеси гидравлических и воздушных вяжущих веществ:

портландцемента Д0 М-500, глинозёмистого цемента, извести и ангидрита.

- У каждого из этих вяжущих веществ своё предназначение. Глинозёмистый цемент в количестве 2,73 % от веса смешанного вяжущего будет инициировать набор прочности в ранние сроки твердения и компенсировать усадку цементного камня.
- Гашёная известь в количестве 4,15 % от веса смешанного вяжущего будет его пластифицировать.
- Ангидрит в количестве 2,3 % от веса смешанного вяжущего будет повышать его трещиностойкость.

В данном примере целесообразно активировать портландцемент марки «500».

При наличии необходимости постоянного ежедневного завоза цемента свыше 200 тонн в сутки, в результате реализации данного процесса целесообразно решить несколько задач сразу.

- **Первой** из них является **механоактивация покупного цемента**, с попутной его **модификацией** за счёт введения функциональных добавок, изменяющих любые свойства ССС.

Введение функциональных добавок можно осуществлять четырьмя способами:

1. **тщательным перемешиванием** добавок и/или смеси добавок с цементом,
2. **совместным помолом** добавок и/или смеси добавок с цементом,
3. **тщательным перемешиванием и/или совместным помолом** цемента с предварительно приготовленным премиксом. Где **премикс** является продуктом тщательного перемешивания или, предпочтительнее, помола и активации части рецептурного цемента с комплексной добавкой.
4. **Самый эффективный результат** (патент РФ № 2182137) даёт **применение механоактивации премикса**. Добавки вводят в премикс комплексно для направленного регулирования свойств конечного продукта, т.е. сухой смеси.

Вторым направлением оптимизации производства ССС является **использование местного сырья** в качестве активных минеральных добавок, входящих в вещественный состав общестроительного цемента, как при использовании традиционных способов помола полупродуктов, так и с использованием механохимических технологий.

В процессе механоактивации портландцемента активные молекулы цементных минералов возникают при разрушении молекулярных упаковок на участках дефектов и разрыхлений метастабильной фазы при декомпенсации межмолекулярных сил. Процесс сопровождается изменением

кинетики твердения портландцемента. В сутки достигается 50 % от марочной прочности на сжатие (49,0 МПа), с трех суток – 70 % (58,8 МПа), в семь суток – 90 % 79,4, в 28 суток (88,2 МПа).

Механохимическая активация способствует значительному увеличению удельной поверхности и, как следствие, водопотребности цемента, в присутствии полимерной добавки её можно снизить до 19%.

Портландцемент особобыстротвердеющий литевой, М «700» получают механоактивацией портландцемента Д0 М «500» с полимерной добавкой ПВА. Такой цемент обладает литевым свойством при затворении с водой, при стандартном В/Ц=0,4 расплыв стандартного конуса превышает 220 мм., при малейшей вибрации бетон из механоактивированного цемента приобретает повышенную текучесть, хорошо транспортируется бетононасосом.

Максимальный удельный вес в себестоимости модифицированных ССС занимают **функциональные добавки:**

- Поливинилацетат (ПВА) сухой, который является водоразбавляемым полимером (редиспергируемым порошком с пределами содержания от 0,5 до 5 %), вводится в данной рецептуре в количестве 4,42 % от веса вяжущего вещества, повышает пластичность строительного раствора, увеличивает текучесть строительного раствора, снижает водоцементное отношение, увеличивает прочность и обеспечивает кольматацию пор микробетона.
- Водорастворимые модифицированные эфиры целлюлозы, такие как: метилгидроксиэтил, метилгидроксипропил, этилгидроксиэтил, карбоксиметил и, например, гидроксипропилцеллюлоза $[C_6H_7O_2(OCH_2CH_2CH_2OH)_3]_n$, которая вводится в количестве 0,22 % от веса вяжущего вещества, является водоудерживающей добавкой, изменяющей агрегатное состояние воды затворения за счёт изменения вязкости воды и превращения её в гель (обратимая коагуляция). Попросту вода в порах микробетона становится, как холодец, и не испаряется, а равномерно обеспечивает процесс твердения бетона, повышает адгезию залитого пола с подложкой без потери воды в основание пола за счёт подсоса.
- Казеин вводится в количестве 1,38 % от веса вяжущего вещества, является клеевой добавкой, изменяет реологические свойства строительного раствора, кольматирует поры, повышает водонепроницаемость микробетона. В России существует многовековая практика применения казеина в отделочных работах в храмах.
- В качестве пеногасителя ССС может содержать полигликоли на аморфном кремнезёме или, например, антивспенивающий силикон в

количестве 0,55 % от веса вяжущего вещества, который является технологической противопенной добавкой для предотвращения процесса воздухововлечения при использовании ССС для пола в строительной технологии у потребителя.

- Замедлитель схватывания – винная, лимонная кислота или её соли – Na, K вводится в количестве 0,5 % от веса вяжущего вещества, является технологической добавкой при использовании ССС для пола в строительной технологии у потребителя, увеличивает «открытое время», т.е. замедляет схватывание цемента.

Далее мы рассмотрим конкретные результаты механоактивации, полученные в результате выполнения работ на опытно-промышленной установке.

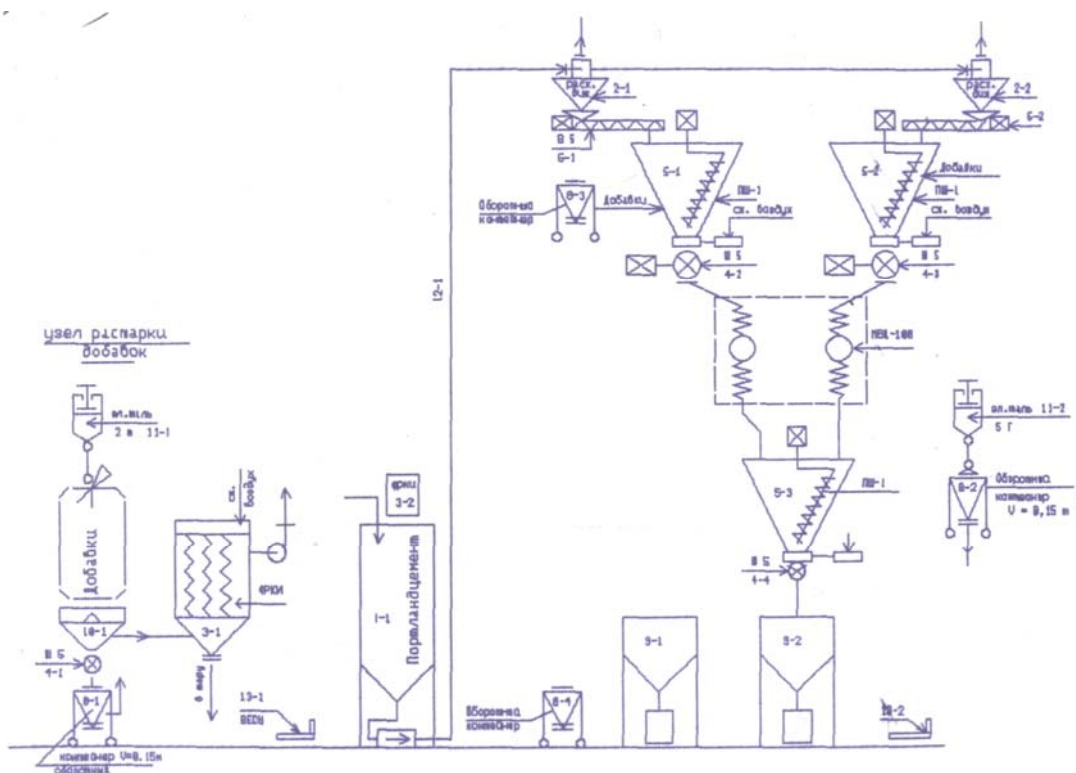


Рис. 2 Схема технологической линии механоактивации портландцемента

Рассмотрим преимущества механоактивации функциональных добавок и премиксов. Через нарушение сплошности измельчаемого органического материала происходит разрыв химических связей вещества. Образующиеся при этом некомпенсированные химические связи или свободные радикалы обладают запасом «избыточной» энергии и инициируют физико-химические процессы, происходящие в строительном растворе в процессе его технологической переработки.

Механоактивация сухой ПВА даёт:

- Увеличение химической активности за счет механического разрушения на более мелкие структурные единицы и изменения электростатического поля её молекул.
- Увеличение однородности сухой строительной смеси по гранулометрическому составу.
- Увеличение до 40% подвижности строительного раствора из сухой строительной смеси для пола при одинаковом содержании полимерной добавки в традиционной рецептуре ССС для пола и механоактивированной.
- Увеличение действующей поверхности между цементом и песком при любом количестве содержания добавки, но в разной степени.

Механоактивация водорастворимых модифицированных эфиров целлюлозы снижает их расход, увеличивает их химическую активность, скорость растворения в воде и набухания.

ВЫВОДЫ

1. При любом варианте компоновки помольного модуля экономически супер целесообразно устроить отдельную линию механохимического изготовления премиксов с «закреплением» функциональных добавок на части рецептурного цемента.
2. Механоактивация добавок различного назначения позволяет увеличить их рабочую поверхность в несколько раз, повысить их химическую активность в такой степени, что показатели качества ССС и готовой строительной продукции на основе сухих строительных смесей улучшаются на 15% по сравнению со смесями на импортных добавках аналогичного назначения.
3. Механоактивация премиксов позволяет увеличить марочную прочность части рецептурного цемента за счёт его активации и снижения водопотребности при увеличении удельной поверхности.
4. Целевое применение нескольких добавок одновременно позволяет использовать синергический эффект воздействия функциональных добавок друг на друга, значительно снизить их расход, оптимизировать рецептурный состав ССС.
5. Применение механохимической технологии для предварительной активации вяжущих веществ и функциональных добавок, а также самого премикса позволяет получить сухие строительные смеси с уникальными строительно-техническими свойствами при минимальных финансовых затратах.

6. Необходимо унифицировать рецептуры ССС по областям применения и разработать универсальный ассортимент с учётом специфики местного рынка потребления.
7. По результатам испытаний активности механоактивированных добавок необходимо доработать рецептуры всего собственного ассортимента ССС и унифицировать его.
8. Собственное производство смешанного цемента для ССС позволит снизить затраты на сырьё, снизить себестоимость продукции и получить дополнительную прибыль без снижения качества продукции.
9. От свойств минеральных и функциональных добавок зависит выбор аппаратной технологической схемы помольного модуля. При различной размалываемой способности компонентов ССС необходимо устроить отдельный помол с механоактивацией добавок с их последующим гомогенным смешением с бездобавочным цементом и повторной механоактивацией.
10. Окупаемость затрат при использовании помольных модулей с виброцентробежной мельницей для получения механоактивированных добавок и премикса равна двум годам после ввода линии в эксплуатацию.