

# ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН

---

---

ДИЗАЙН  
НАНОТЕХНОЛОГИИ  
И МЕТАХИМИИ  
В НАУКЕ И  
РЕФЛЕКСИИ  
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ



Chem.Lab.NCD  
Новосибирск 2010

Механизм и эффект гидротурбулентной активации цемента в нанотехнологии композиционных зернистых сред (Редакция: К 70-лет ию со дня рождения проф. Кутолина С.А.)<sup>2</sup>

С.А.Кутолин,

профессор, доктор химических наук,

академик МАН ЦНЗ и РАТ.

Кафедра «Химия»

Сибирского Государственного университета

пути ее сообщения, Новосибирск, Россия

РЕФЕРАТ: На основании теоретических и экспериментальных исследований разработан технологически удобный способ гидроактивации цемента с помощью серийно выпускаемого турбулентного смесителя. Установлено, что цементная суспензия может быть представлена как слабосжимаемая вязкопластичная среда с высокой турбулентацией. Эффект активации сохраняется длительное время и позволяет повысить прочность бетона на 20-40% в зависимости от расхода цемента. Найдено, что основное влияние на процесс активации, повышение прочности цементного камня оказывает координационное число молекул воды относительно гранул сферолитов цементного камня. Получена функциональная зависимость процесса активации с высокой степенью достоверности. Предлагается катализатор типа "Бульсак" (Бульон Сергея Алексеевича Кутолина), позволяющий повысить эффект гидротурбулентной активации.

---

<sup>2</sup>.совместно с Б.А.Мосаковым. Вестник СГУПС,  
Новосибирск, 1999. вып. 1, с. 170-175.

В настоящее время большое развитие получают методы исследований в области активации цементного вяжущего, которые направлены, главным образом, на повышение механической прочности затвердевшего цементного камня, раствора и бетона. Предметом исследований является также степень интенсивности их твердения и сокращение расхода цемента без снижения заданной проектной прочности бетона. С помощью метода проб и ошибок удалось найти наиболее эффективные способы активации цемента, значительно повышающие прочность цементного камня. К таким способам относятся сухой и мокрый домол цемента, его турбулентная активация и виброперемешивание. Однако все они требуют специального оборудования и приспособлений. Поэтому, несмотря на достаточно большой объем приготовления бетонных и растворных смесей в нашей стране, вышеуказанные способы не находят большого распространения.

В значительной степени это связано также с большой энергоемкостью процесса, сложным конструктивным устройством машин и отсутствием какой-либо технологии процесса активации. Поэтому разработка эффективных, технологически удобных способов активации вяжущего представляется задачей актуальной и требующей основательного решения.

Одним из таких способов может быть активация цемента интенсивной циркулирующей цементной суспензией в замкнутом объеме. Предполагается, что тем самым без особого изменения технологии приготовления бетонной смеси можно получить некоторое приращение прочности бетона.

Режим наиболее интенсивного растворения в водной среде цементных зерен может быть достигнут при турбулентном течении цементного теста, представляющего собой вязкопластичную среду. Такие среды обычно относят к неньютоновским жидкостям, обладающим определенной аномальностью.

Допустим, что рассмотрению подвергается вязкопластичная, степенная жидкость, находящаяся в установившемся режиме течения. Как известно [1], скорость потока в любой его точке будет зависеть от размера поперечного сечения  $R$ , плотности жидкости  $\rho$ , касательных напряжений на периферии  $\tau_{ст}$ , вязкости жидкости  $\eta$  и ординаты наблюдений  $y$ :

$$v_z = f(R, \rho, \tau_{ст}, \eta, y) \quad (1)$$

Для неньютоновских жидкостей степенного типа связь

действующих напряжений с градиентом скорости течения определяют два параметра: показатель консистенции  $k$  и показатель аномальности неньютоновского поведения по сравнению с одной лишь динамической вязкостью  $\mu$  для ньютоновских жидкостей  $\beta$ . Поэтому разумно предположить, что для степенных частичных жидкостей функциональная зависимость (1) примет вид:

$$v_z = f_1(R, \rho, \tau_{ct}, k, \beta, y). \quad (2)$$

Применение размерного анализа к функциональной зависимости (2), в соответствии с "теоремой  $\pi$ ", позволяет выделить следующие безразмерные группы, от которых зависит средняя скорость течения, где  $u$  - динамическая скорость по координате  $y$ :

$$\frac{v_z}{u} = f_2\left(\frac{R^\beta u^{2-\beta} \rho}{k}, \frac{y}{R}, \beta\right) \quad (3)$$

$$u = \sqrt{\frac{\tau_{ct}}{\rho}}$$

Для ньютоновских жидкостей конкретный вид функциональной зависимости (3) установил Прандтль в виде логарифмического закона распределения скоростей:

$$\frac{v_z}{u} = A \lg \frac{yu}{\eta} + B \quad (4)$$

где  $\eta$  - пластическая вязкость,  $A$  и  $B$  — константы, определяемые опытным путем.

Закон (4) справедлив в турбулентной части пристенной области течения и в переходной его области. В вязком подслое при условии приблизительного постоянства действующих там напряжений  $\tau = \tau_{ct} = \text{const}$  справедливо линейное распределение скоростей:

$$\frac{v_z}{u} = \frac{yu}{\eta} \quad (5)$$

Если учесть, что для неньютоновских жидкостей правый параметр (5) в соответствии с размерным анализом должен быть заменен комплексом

$$\frac{y^\beta u^{2-\beta} \rho}{k},$$

то выражение для профиля скорости при турбулентном течении неньютоновских жидкостей теперь может быть записано в виде:

$$\frac{v_z}{u} = A(\beta) \lg \frac{y^\beta u^{2-\beta} \rho}{k} + B(\beta) \quad (6)$$

$A(\beta), B(\beta)$  являются функциями  $\beta$ .

Эту функциональную зависимость можно определить опытным путём. Исследования показали, что величина аномальности может иметь следующую зависимость:

$$\beta = 8.5 \left( \frac{B}{C} \right)^2 - 25.8 \left( \frac{B}{C} \right) + 23.2, \quad (7)$$

где  $B$  и  $C$  - весовые количества воды и цемента, определяющие величину вязкости цементной суспензии, цементного теста [2].

Анализируя выражения (6) и (7), можно сделать вывод, что чем меньше вязкость среды, тем меньше предельная скорость, при которой возникает турбулентность, тем интенсивнее протекает процесс растворения цементных зерен.

Такой режим движения жидкости создается в вертикально ориентированной цилиндрической чаше турбулентного смесителя, с помощью которого производилась активация цементного теста.

В качестве показателя консистенции принималась величина водоцементного отношения  $B/C$ . При проведении экспериментов приготавливались цементно-бетонные смеси с расходом цемента 500 и 250 кг/м<sup>3</sup>, соответственно с  $B/C = 0,42$  и  $0,78$ . По паспортным данным клинкер применяемого портландцемента состоял из следующих минералов:

алит ( $3CaO \cdot SiO_2$ ) — 55 %,

белит ( $2CaO \cdot SiO_2$ ) — 18 %,

трехкальциевый алюминат ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ ) — 10 %,

четырёхкальциевый алюмоферрит ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) — 14 %.

Время предварительной гидроактивации цемента составило 1, 3, 5 и 9 мин.

Анализ результатов экспериментов показал, что при условии предварительной активации цемента и последующей загрузки в чашу смесителя песка и щебня с наименьшей пустотностью

смеси заполнителей можно повысить прочность приготовленного бетона. Увеличение продолжительности перемешивания смеси цемента и воды с 1 до 9 мин влечет за собой уже в трехсуточном возрасте повышение ее кубиковой прочности в 1,5—2 раза [3].

При низком В/Ц образуется структура с повышенными механическими свойствами сольватных оболочек, окружающих частички коагулирующего и загустевающего слоя. При достаточной толщине таких сольватных оболочек величину удельного приращения прочности непосредственное взаимодействие между частичками отсутствует и система, оставаясь весьма подвижной, является вполне стабилизированной. При малой концентрации вяжущего (250 кг/м<sup>3</sup>) образуется структурная сетка, в которой частицы разделены молекулярными прослойками жидкости. При малой концентрации вяжущего (250 кг/м<sup>3</sup>) образуется структурная сетка, в которой частицы разделены молекулярными прослойками жидкости. Как в первом, так и во втором случае смесь цемента и воды на первом этапе перемешивания представляет собой дисперсную среду, в которой вода захватывается ячейками сетки [4]. В результате этого цементное тесто начинает терять свою подвижность, повышается вязкость, смеси. Тем не менее сохраняется однородность и сплошность среды, т. е. может быть правомерно выражение:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho v), \quad (8)$$

где  $\rho$  - плотность среды,  $v$  - скорость истечения,  $t$  - выбранный момент времени. В соответствии с законами коллоидной химии и теории поля [5] формирование структуры цементного теста можно представить следующим образом.

Пусть  $dR$  будет приростом прочности как функция расхода и времени активации цемента в турбулентном смесителе. Тогда скорость прироста прочности гелево-зольных образований в цементном камне составит  $dR/dt$ . Она будет равна градиенту скалярного потенциала  $Q/r$ , зависящего от расхода цемента  $g$ .

Тогда имеем:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{Q}{r} = -\Delta R \operatorname{div} r \quad (9)$$

Будем полагать, что  $Q$  есть линейная функция КСН-

координационного числа  $n$  и расхода воды  $W$ . С учётом численной величины лигандов цементного клинкера величина  $n$  изменяется от 1 до 6. Отсюда  $Q$  будет равно

$$Q = 15.625nW \quad (10)$$

Решая уравнение (9) совместно с (10) при заданном значении инвариантов  $t, n, W$ , получим уравнение приращение прочности  $\Delta R$ :

$$\Delta R = \frac{15.625nWt}{r} \quad (11)$$

При анализе выражения (11) с помощью соответствующего программного обеспечения [6] удалось получить графическую интерпретацию влияния координационного числа, времени активации, расхода цемента на положение поверхности отклика, отражающей приращение прочности бетона.

При анализе выражения (11) с помощью соответствующего программного обеспечения [6] удалось получить графическую интерпретацию влияния координационного числа, времени активации, расхода цемента на положение поверхности отклика, отражающей приращение прочности бетона.

Теоретические расчеты и сравнение их результатов с экспериментальными данными дают основание утверждать, что найденная модель описания эффекта гидротурбулентной активации цемента есть действительно функциональная зависимость. Коэффициенты корреляции функциональной зависимости (11) составили 0,994 и 0,992. Такая величина коэффициентов позволяет утверждать, что найденная модель описания отражает закон гидротурбулентной активации цемента.

В соответствии с принятыми допущениями цементное тесто с  $B/C$  от 0,42 до 1,0 можно считать вязкой слабожимаемой жидкостью, при циркуляции которой в объеме происходит цементация. Причем на процесс активации оказывает влияние координационное число молекул воды относительно гранул сферолитов цементного камня. Это хорошо согласуется с результатами ранее проведенных исследований [7]. Необходимо отметить, что наибольшее водоотделение происходит при снижении расхода цемента. Видимо, это связано со снижением объема присоединенной, сорбционной воды. Результаты этих исследований сводятся к следующим положениям, определяющим решение поставленной задачи:

1. Предварительное приготовление цементного теста с помощью турбулентного смесителя в течение 1—9 мин позволяет повысить прочность бетона в возрасте трех суток в 1,5—2 раза. Эффект предварительного приготовления цементного теста сохраняется также и в 7-, 14-, 28-суточном возрасте. Прочность бетона увеличивается при этом соответственно в 1,4; 1,3; 1,2 раза.

2. Процесс активации цемента сопровождается разрушением структуры цементного теста, высвобождением воды. Общий уровень водоотделения по истечении 3 мин от начала перемешивания повышается и сохраняется постоянным в исследуемом диапазоне времени активации.

3. Исследования показали, что цементное тесто в процессе его гидроактивации можно аппроксимировать с вязкой, слабосжимаемой жидкостью с большим числом Рейнольдса. Для таких жидкостей возникновение турбулентности возможно даже при малых предельных скоростях их движения.

4. В качестве характеристики эффективности активации цемента может быть принята величина удельного (относительно времени активации) приращения кубиковой прочности бетона в единицу времени.

5. Высокая сходимость результатов, полученных путем теоретических и экспериментальных исследований, показывает, что подобную функциональную зависимость следует считать законом гидроактивации. Причиной ее, видимо, является влияние координационного числа (КСЧ) молекул воды относительно гранул сферолитов цементного камня. Образование их, независимо от химического состава цементного клинкера, повышает прочность цементного камня.

6. Исследования показывают, что фактор "последствия" турбулентной обработки снижается по истечении 9 мин, но имеет тенденцию к повышению по истечении 7, 14 и 28 сут твердения и сохранению в течение длительного времени. Это подтверждает снижение величины координационного числа с 6 до более низких величин и переход воды из хемосорбированного в сорбционное состояние.

7. Эффект активации может быть усилен путем применения при гидротурбулентной обработке катализатора типа "Бульсак" [8], повышающего пластичность, удобоукладываемость бетонной смеси за счет "бульона" примесей воды. Согласно



результатам исследований "бульон" способствует вскрытию полевошпатных щелочей и повышает прочность внутрикоординатных связей в системе вода — цемент [9].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арт юшков Л.С. Динамика неньютоновских жидкостей. Л., 1979. 228 с.
2. Мосаков Б.С., Жигулев С.В. Технология монолитного строительства. Новосибирск: СГУПС. 1997. 191 с.
3. Мосаков Б.С. Исследование возможности активации цемента с помощью турбулентных смесителей // Производство строительных изделий и конструкций /ЛИСИ. Л., 1982. С. 146—151.
4. Ребиндер П.А. Вязкость, дисперсность систем и структурообразование // Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. М.: Изд-во АН СССР, 1941. С. 78—84.
5. Морс Ф.М., Фешбах Г.Н. Методы теоретической физики. М., 1958. Т. 1. 758 с.
6. Кут олин С.А., Кот юков В.И. Писиченко Г.М. Кибернетические модели в материаловедении. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 1996. 232 с.
7. Берией И.И., Косивцев Ю.Г. Влияние турбулентной активации цементных суспензий на изменения в их структуре и прирост прочности цементного камня, раствора и бето-на // Реология бетонных смесей и ее технологические задачи: Тез. докл. II Всесоюзн. симпозиума по реологии. Рига, 1976. С. 104—105.

8. А. с. 888339 (СССР). Способ воздействия разведенных слов//С.А. Кутолин и др. (приоритет от 19.02.79). - (рецепт "Бульсака").

9. А. с. 1728165 (СССР). Сырьевая смесь для получения безобжигового стенового камня //С.А. Кутолин и др. (приоритет от 8.01.90).