

Абдуллаев А.М., аспирант,  
Муртазаев С.-А.Ю., д-р техн. наук, проф.,  
Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова  
Российской академии наук  
Грозненский Государственный нефтяной технический университет  
им. акад. М.Д. Миллионщикова  
Академия наук Чеченской Республики

## ПОВЫШЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕМЕНТОВ ДИСПЕРГИРУЮЩИМ ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПАВ

han-100@mail.ru

В статье изучено диспергирующее действие высокоэффективных ПАВ на изменение удельной поверхности цементов. Установлено значительное снижение значения поверхностного натяжения воды в результате использования гиперпластификаторов. С помощью растрового электронного микроскопа и лазерного анализатора частиц установлено повышение дисперсности цемента после применения в виде поверхностно-активного вещества гиперпластификаторов. Представленные графики и фотографии до и после использования поверхностно-активных веществ на основе гиперпластификаторов доказывают значительный эффект диспергирования крупных и мелких частиц цементов, полученных ситовым методом. Результат диспергирования цементных частиц также подтвержден повышенным значением динамики цементных суспензий.

**Ключевые слова:** цемент, поверхностное натяжение, диспергирование, поверхностно-активные вещества, гиперпластификаторы.

**Введение.** Как известно, цементы с удельной поверхностью 4500–6000 см<sup>2</sup>/г считаются наиболее эффективными для получения бетонных композитов высоких прочностных характеристик [1]. Прочность цементно-бетонных композитов увеличивается с повышением удельной поверхности цемента до удельной поверхности 13000 см<sup>2</sup>/г, а при дальнейшем ее увеличении наблюдается снижение прочности, например, при значениях 25000 см<sup>2</sup>/г может снизиться до 2,5 МПа [2].

Современные цементы содержат большое количество мелкодисперсных зерен, которые под действием гигроскопической влаги объединяются в флоккулы разных размеров. При замешивании водой эти флоккулы могут рассыпаться или, наоборот, могут упрочняться и представляться зернами больших размеров, создавая на поверхности сольватные оболочки размерами 30–80 мкм.

Цементные заводы отечественной цементной промышленности базируются на массовом производстве цементов с удельной поверхностью 3000–3500 см<sup>2</sup>/г, а для дальнейшего повышения тонкости помола на современных помольных агрегатах требуются большие энергозатраты.

При рассмотрении поверхности цементных зерен на микроскопическом уровне на ней наблюдаются микротрещины разных толщин. При затворении цементного теста вода, из-за высокого поверхностного натяжения, может не проникать в микротрещины на поверхности зерен цемента. Снижая поверхностное натяжения

воды за счет введения ПАВ (одолит-К, Frem Girer STB и др.), получают тонкие пленки, имеющие высокую проникающую способность в узкие щели на поверхности цементных зерен. Поверхностно-активные молекулы, попадая в микротрещины и достигая мест, где ширина их равна размеру одной-двух молекул, стремятся своим давлением расклинить трещину. Это явление известно под названием адсорбционно-расклинивающего эффекта и впервые было обнаружено и изучено академиком П.А. Ребиндером [3]. При этом давление на стенки трещины в таких случаях может достигать до 1000 кг/см<sup>2</sup>.

В работе [4] изучено действие поверхностно-активного вещества как пептизатора. Малое содержание ПАВ сводит систему к резкому повышению прочности структуры в результате увеличения числа частиц элементов в единице объема. С увеличением содержания добавки происходит понижение прочности структуры, так как блокировка возможных мест сцепления при адсорбции поверхностно-активного вещества начинает преобладать над возрастающим количеством частиц.

Реализация наибольшего числа контактов в структуре и создания наиболее плотной упаковки частиц с одновременным предотвращением высоких внутренних напряжений широко используется воздействие вибрационных сил [5]. При этом в некоторых случаях используют добавки различных ПАВ, ослабляющие сцепление частиц, адсорбируясь на их поверхности, снижая прочность контактов в коагуляционных струк-

турах и препятствуя на определенных местах развитию фазовых контактов.

Определение влияние поверхностно-активных веществ на смачиваемость сыпучих материалов, где в качестве ПАВ применялось анионоактивное поверхностно-активное вещество на основе триэтаноламиновых солей (ТЭАС), приготовленных на дистиллированной, водопроводной и морской воде, проводилось авторами [6]. Чем выше становилась концентрация ПАВ, тем ниже устанавливается значение поверхностного натяжения во всех трех средах. Было установлено, что за счет добавление небольшого количества ПАВ (0,5–2% по массе) можно добиться снижения поверхностного натяжения с 72 до 30 мДж/м<sup>2</sup>. Кроме того в работе установлена зависимость краевого угла смачивания от концентрации ПАВ в растворах.

Значительная часть поверхностно-активных веществ имеет линейное строение молекул, длина которых в некоторых случаях превышает его поперечные размеры. Чем выше показатель углеводородного радикала, тем выше способность ПАВ понижать поверхностное натяжение на той или иной поверхности раздела фаз [7].

Уменьшение значений поверхностного натяжения до нуля на границе с внешней средой привело бы к безграничному ее растворению в окружающей данное тело среде. Если поверхностное натяжение данного тела на границе с окружающей его средой есть конечная положительная величина, оно может быть настолько мало, чтобы кинетическая энергия броуновского (теплого) движения отдельных поверхностных блочков между наиболее крупными дефектами имела бы необходимое значение для образования микроповерхностей отдельных коллоидных частиц-блочков.

Согласно представлениям Дерягина и Ребиндера [4], которые развили взгляды А.А. Байкова о самопроизвольном диспергировании зерен портландцемента и коагуляционном структурообразовании системы «цемент-вода», вода, адсорбируясь на поверхности гидрофильных цементных зерен, производит их расклинивающее действие, проникая в микротрещины. Действие расклинивающих сил особенно велико тогда, когда вводятся ПАВ, которые, легко адсорбируясь на твердой фазе, снижают поверхностное натяжение твердого вещества, тем самым способствуя легкому проникновению воды в микротрещины, уменьшая силы сцепления между зернами. Коагуляционная структура, возникающая в данной системе является, тиксотропной, Она обусловлена тем, что в этот момент сцепление частиц происходит лишь благо-

даря силам вандерваальсовского взаимодействия [4].

В работе [8] представлены результаты распределения частиц при различных дозировках добавок. Из содержания работы следует, что увеличение дозировки ПАВ до определенной концентрации приводит к более узкому распределению частиц по радиусам и сдвигу максимума распределения в сторону меньших значений. Увеличение дозировки наивероятнейший радиус в значительной мере падает с 12,5–15,5 до 3,5–6,5 мкм и, исходя из полученных результатов электронной и оптической микроскопии исследования размеров частиц цемента, подтверждает пептизацию агрегатов до первичных значений.

Анализ литературных источников позволяет сделать вывод о том, что проблема получения оптимального гранулометрического состава цемента и повышения его качественных характеристик, недостаточно хорошо изучен. С учетом этого для проведения исследований авторами использовались современные гиперпластифицирующие добавки Frem Giper STB и одолит-К, широко используемые в подборе рецептуры высокопрочных бетонов, и цемент Чирчюртовского цементного завода ЧР в качестве основного вяжущего.

В ходе исследований получены результаты, позволяющие установить влияние вышперечисленных добавок на изменение и повышение ряда свойств цементного теста. Предполагалось, что введением различных концентраций добавок в цементное тесто будет способствовать повышению удельной поверхности цемента за счет диспергирующего действия ПАВ в результате снижения значений поверхностного натяжения жидкости, что предположительно в дальнейшем обеспечит повышение структурных характеристик цементного камня.

**Методология.** Определение поверхностного натяжения воды и воды с добавками ПАВ проводили методом висящей капли [9] на тензиометре DSA100 фирмы «Krus» [10]. Погрешности выдаваемых результатов поверхностного натяжения – менее 1 %.

Для определения значений поверхностного натяжения растворы готовились следующим образом: на электронных весах измеряли количество воды, с помощью специальной пипетки вводили добавки Frem Giper STB, одолит-К и тщательно перемешивали в течение 1 мин. В результате были получены экспериментальные значения поверхностного натяжения приготовленных суспензий растворов ПАВ.

Исследование размеров частиц цемента и их количественное распределение проводили на лазерном анализаторе частиц HORIBA.

Суспензии для проведения анализов готовили следующим образом: взвешивали определенное количество ПАВ и вводили в пробирку с водой, после чего вводили необходимое количество цементного порошка. Готовую суспензию переливали в кювет для анализа размеров частиц так, чтобы после введения обычной воды в кювете получалась густая концентрированная суспензия. Затем, встряхнув кювет, получали однородный столб жидкости и вставляли ее в анализатор.

Исследование поверхности зерен цемента проводили с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200i. На специальных

столиках с использованием углеродного скотча готовили образцы и исследовались их поверхности.

**Основная часть.** Определение поверхностного натяжения проводилось с использованием водопроводной питьевой воды. Концентрация вводимых ПАВ составляла 2–6 % от массы воды. Образцы готовили следующим образом: для начала в пробирку объемом 25 мл заливали воду и добавляли ПАВ (Frem Giper STB или Одолит-К). В ходе исследований экспериментально изучена концентрационная зависимость коэффициента поверхностного натяжения в результате модифицирования с использованием Frem Giper STB и Одолит-К отечественного производства. Результаты измерения поверхностного натяжения приведены на графике (рис. 1).

#### Изотермы поверхностных натяжений водных растворов ПАВ.

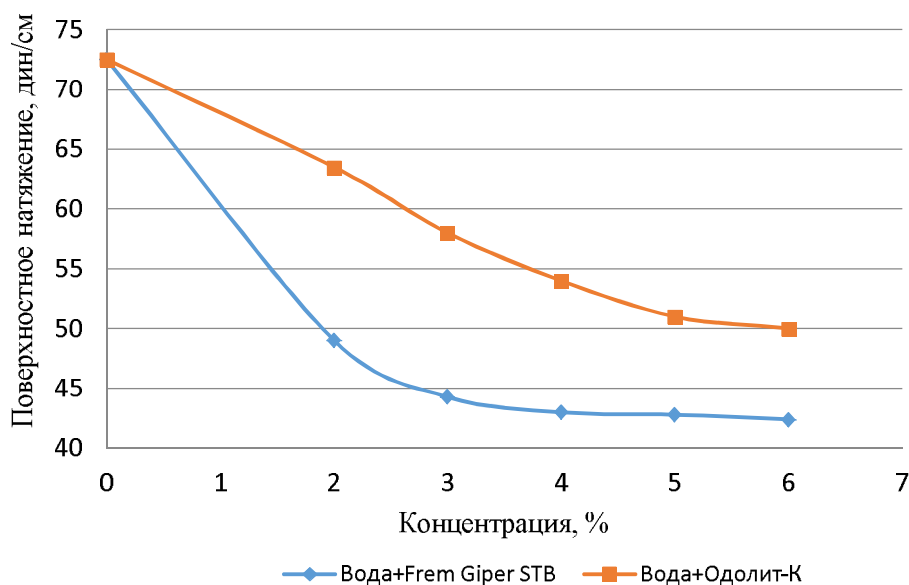


Рис. 1. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от модификации ПАВ (Frem Giper STB и Одолит-К)

Исследования показали, что в зависимости от изменения концентрации ПАВ в воде значительно снижается поверхностное натяжение получаемых растворов (рис. 1). Снижение значений поверхностного натяжения воды введением ПАВ (Frem Giper STB или Одолит-К), как отмечалось ранее [4, 8], способствует диспергированию частиц.

Исследование гранулометрического состава частиц, получаемого с применением в виде диспергирующего вещества смеси воды с гиперпластификаторами Frem Giper STB или Одолит-К, проводилось на анализаторе частиц. Принцип действия анализатора частиц HORIBA LB-550 основывается на регистрации под разными углами оптического излучения, рассеянного частицами в кювете. В ходе проведения анализов

были обнаружены размеры частиц цементов, а также определен факт появления в системе новых частиц разных размеров. После пропускания цементного порошка через сита оставшееся количество зерен с размерами 100 и более мкм взвешивалось на электронных весах. Полученные зерна добавлялись в заранее приготовленную концентрированную смесь воды и гиперпластификатора. После перемешивания суспензия подвергалась анализу гранулометрии частиц. Полученные результаты представлены на рис. 2, 3 и 4.

Результаты исследований частиц цемента на лазерном анализаторе HORIBA говорят о том, что после перемешивания 100 мкм зерен в жидкой концентрированной смеси воды с гиперпластификатором в отличие от

использования воды повышает динамику частиц в 3 раза. Средний размер частиц в результате добавки гиперпластификатора понижается. Высокая динамика объясняет улучшение отслаивания частиц от крупных 100 микронных зерен.

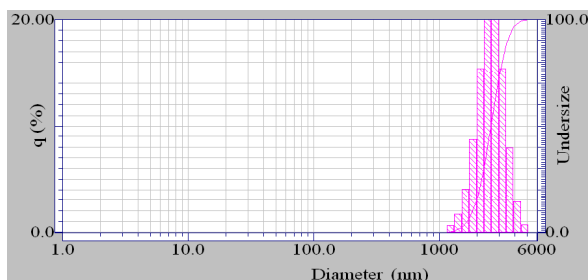


Рис. 2. Размер частиц и их распределения в результате отслаивания от 100 мкм зерен цемента в воде. Размер частиц – 2571 нм; динамика – 356

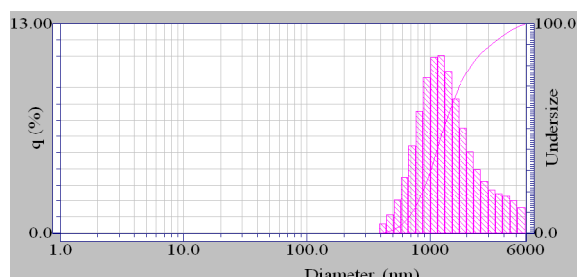


Рис. 3. Размер частиц и их распределения в результате отслаивания от 100 мкм зерен цемента в воде с добавкой гиперпластификатора одолит-К. Размер частиц – 1289; динамика – 949

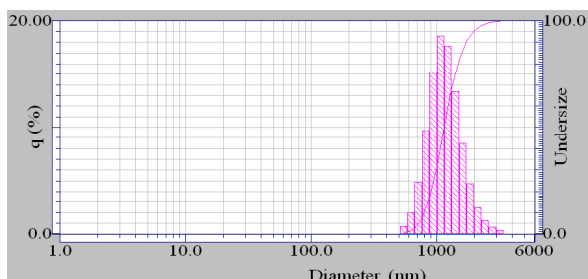


Рис. 4. Размер частиц и их распределения в результате отслаивания от 100 мкм зерен цемента в воде с добавкой гиперпластификатора Frem Giper STB. Размер частиц – 1141; динамика – 1261

Для воспроизведения и проверки данного эффекта диспергирования был проведен гранулометрический анализ зерен цементного порошка пропущенного через сита 40 мкм. Результаты анализа дисперсности частиц полученной фракции представлен на рисунках 5, 6 и 7.

Соотношение воды и ПАВ в ходе эксперимента для анализа зерен менее 40 мкм использовалось такое же, что и при исследовании дисперсности 100 мкм зерен. Данные определения гранулометрии показывают, что эффект диспергирования с применением ПАВ (Frem Giper STB)

значительно больший по сравнению с эффектом диспергирования водой и ПАВ (Одолит-К).

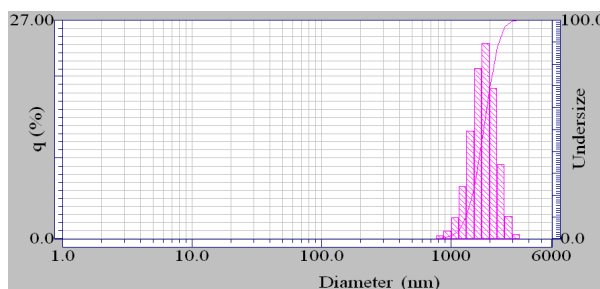


Рис. 5. Размер частиц и их распределения в результате диспергирования 40 мкм зерен цемента в воде. Диаметр частиц – 1780; динамика – 2270

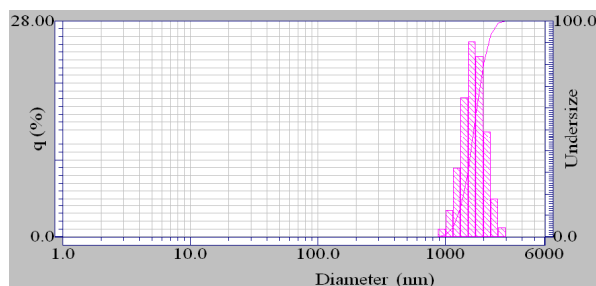


Рис. 6. Размер частиц и их распределения в результате диспергирования 40 мкм зерен цемента в воде с добавкой гиперпластификатора одолит-К. Диаметр частиц – 1660; динамика – 2760

Весьма вероятно, что повышение концентрации частиц при перемешивании с концентрированной жидкостью может препятствовать отслаиванию жидкости и образованию большого количества пор, свидетельством которого является и работа [2].

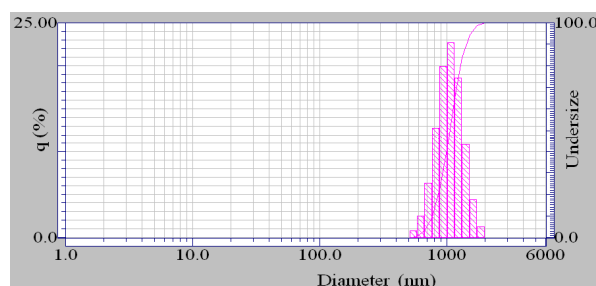


Рис. 7. Размер частиц и их распределения в результате диспергирования 40 мкм зерен цемента в воде с добавкой гиперпластификатора Frem Giper STB. Диаметр частиц – 1050; динамика – 3170

Для получения более наглядной картины происходящего при введении в воду ПАВ (Frem Giper STB), по данным анализатора частиц и сравнения результатов диспергирования зерен цемента, в начале сделаны снимки порошка обычного цемента и цемента приготовленного измельчением в течение 4 мин. клинкера с добавлением гипса и железных огарков в лабораторной шаровой мельнице РМ-100. Значение удельной поверхности данного цементного порошка не превышало 2000 см<sup>2</sup>/г,

тогда как в той же мельнице в течение 12 мин. измельчения получается обыкновенный стандартный цемент с значением удельной

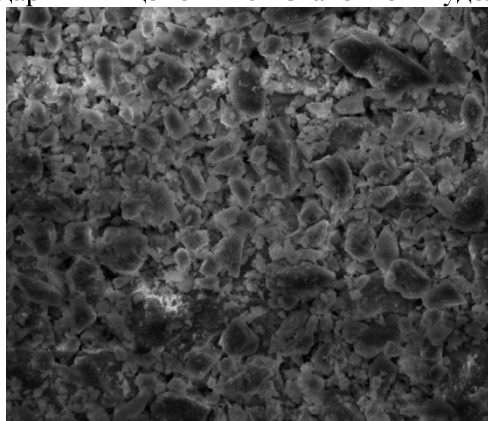


Рис. 8. Цемент  $S_{уд}=3200 \text{ см}^2/\text{г}$

образец цемента приготовленного 4 мин. измельчения отличается от цемента обычного присутствием в своем составе большого количества крупных зерен размерами 40–50 мкм. Для дальнейшего анализа и проверки эффекта наибольшего диспергирования, полученного по данным анализатора частиц в результате применения в воде ПАВ (Frem Giper STB) проводили с использованием цементного порошка малого измельчения с удельной поверхностью 2000  $\text{см}^2/\text{г}$ .

Получаемые суспензии на основе цементного порошка сразу после приготовления

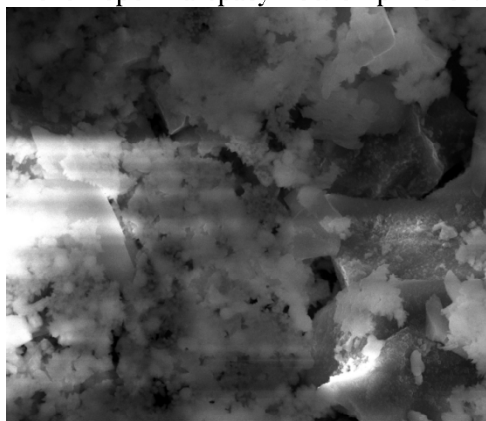


Рис. 10. Цемент диспергированный в дистиллированной воде

По снимкам, сделанным на РЭМ, видно, что результаты, полученные на анализаторе частиц, подтверждаются наличием большого количества более однородных размеров частиц. По микрофотографиям можно установить, что до модификации ПАВ зерна цемента имели неоднородный характер и имели в составе крупные и мелкие зерна. На снимках, сделанных после модификации ПАВ (рис. 11), ясно представлено, что исходные крупные зерна, которые можно наблюдать на первом снимке (рис. 10.), уже отсутствуют. Поверхность образца равномерная, зерна цемента получили однородные и

поверхности 3100–3400  $\text{см}^2/\text{г}$ . Ниже приведены микрофотографии двух цементов, сделанные на РЭМ.

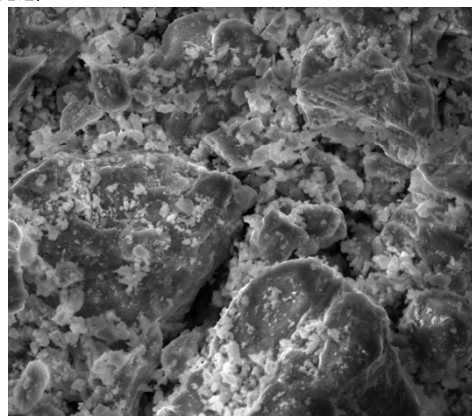


Рис. 9. Цемент  $S_{уд}=1600 \text{ см}^2/\text{г}$

взбалтовали в течение 30 сек. выливали в термостойкую стеклянную чашку, на дне которого располагались предметные стекла, и высушивали в сушильном шкафу при постоянной температуре 100 °С. Предметные стекла, на которых высушены образцы суспензий, ставили в столик для образцов и исследовали поверхности полученных образцов.

Микрофотографии частиц цементного порошка с удельной поверхностью 2000  $\text{см}^2/\text{г}$  диспергированного в обычной воде и в воде с ПАВ (Frem Giper STB) представлены на рисунках 10 и 11.

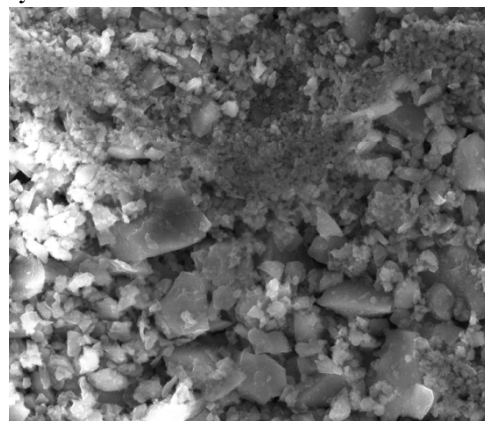


Рис. 11. Цемент диспергированный в воде с ПАВ(Frem Giper STB)

более мелкие размеры. Исследования на РЭМ приводят к выводу о том, что модифицирование воды ПАВ дало мощный эффект диспергирования цементных зерен исходного порошка.

**Выводы.** По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что при очень сильном снижении поверхностного натяжения до величин приближенных к критическим, возможно самопроизвольное диспергирование системы в отсутствие внешних механических воздействий. Следовательно, замешивание грубодисперсных цементов с удельной поверх-

ностью 1800–2800 см<sup>2</sup>/г высокоэффективными ПАВ (гиперпластификаторами) дают эффект повышения удельной поверхности цементного порошка в результате снижения поверхностного натяжения в водных растворах. Применение ПАВ в воде затворения цементного теста приводит к дополнительному эффекту диспергирования, что подтверждается исследованиями с использованием РЭМ. Оптимизация гранулометрического состава в результате применения ПАВ может быть использована как энергосберегающий эффект с малыми энергозатратами и временем помола цемента на производстве.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пашенко А.А. Теория цемента. Будивельник. К.: 1991. 168 с. ISBN 5-7705-0321-1.
2. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
3. Справочник химика 21. Химия и химическая технология <http://chem21.info/info/1484172/> (Электронный ресурс)
4. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. М.: Наука, 1979. С. 384.
5. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А., Коллоидная химия: Учеб. Для университетов и химико-технологических вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. 445 с.
6. Шишацкий А.Г., Пицык Ю.В., Влияние поверхностно-активных веществ на смачиваемость сыпучих материалов. Вестник КДУ имени Михаила Остроградского. Выпуск 2/2010 (61).
7. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1975. 262 с.
8. Лесовик Р.В., Баженов Ю.М., Мелкозернистые бетоны на основе композиционных вяжущих и техногенных песков: монография. Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. 567 с.
9. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. и др. // Вестник АН ЧР. 2011. № 1. С. 13.
10. Официальный сайт фирмы "KRUSS". <http://www.kruss.de>

**Abdullayev A.M., Murtazaev S.-A.YU.**

#### INCREASED SPECIFIC CEMENT SURFACE DISPERSING ACTION HIGHLY SURFACTANTS

*The article shows the relationship between the surface tension and concentration of additives giperplastifikators in water. To improve the quality of the cement-based material powder can be by final grinding in the mill, but this method has too high energy costs. Increase dispersion of cement-based applications in the form of supplements giperplastifikators more efficient and profitable from the economic point of view, the additional grinding mills. A significant decrease in the values of the surface tension of water from the use giperplastifikators. Using scanning electron microscopy, and laser particle analyzer set improving dispersibility of cement after the application of a surfactant giperplastifikators. The graphs and photos before and after the use of surfactants based on giperplastifikators show significant dispersion effect of large and small particles of cement produced by sieve method. By dispersing cement particles also it confirmed high value speakers cement suspensions.*

**Key words:** cement, surface tension, dispersion, surfactants, giperplastifikators.

**Абдуллаев Абухан Магомедович**, научный сотрудник, аспирант.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук (КНИИ РАН).

Адрес: Россия, 364051, Чеченская Республика, г. Грозный, Старопромысловское шоссе, 21 а.

E-mail: han-100@mail.ru

**Муртазаев Сайд-Альви Юсупович**, доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук (КНИИ РАН), Грозненский Государственный нефтяной технический университет имени акад. М.Д. Миллионщикова (ГГНТУ), Академия наук Чеченской Республики (АН ЧР)

Адрес: Россия, 364051, Чеченская Республика, г. Грозный, пл. Орджоникидзе, 100.