

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. Н. АДАМОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНЫХ СУСПЕНЗИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ЦЕМЕНТАЦИИ ГРУНТА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 VII 1950)

Изучение влияния поверхностно-активных добавок на свойства цементных растворов и бетонов позволило в последнее время установить резкое воздействие этих добавок на процесс гидратации цемента и пластичность бетонной массы, а также на формирование важнейших технических свойств бетона — прочности, деформируемости, водонепроницаемости, морозостойкости и др. (<sup>1-5</sup>). К таким добавкам относятся сульфит-целлюлозные щелоки и продукты их переработки, содержащие в основном соли лигносульфоновых кислот. Действие этих добавок, являющихся гидрофильтральными поверхностно-активными полеколлоидами, связано с явлениями, возникающими на поверхностях раздела фаз цемент — вода при адсорбции таких добавок на поверхности цементных зерен.

Природа влияния поверхностно-активных веществ такого типа и физико-химические основы их пластифицирующего действия на цементный раствор и бетонную массу были выяснены в работах П. А. Ребиндера (<sup>6</sup>).

Применение таких поверхностно-активных веществ в цементных супензиях для цементации грунтов выдвигает, помимо указанной проблемы пластификации, новые задачи — изменение основных технических характеристик супензий: дисперсности и устойчивости, а также свойств получаемых осадков.

Повышение дисперсности и устойчивости цементных супензий, а также плотности получаемого осадка являются важными факторами, способствующими улучшению качества цементации грунтов. Исследование указанных факторов с применением поверхностно-активных добавок, насколько нам известно, до сих пор не проводилось.

Изучение цементной супензии под микроскопом показывает, что в ней содержатся различного размера флоккулы, представляющие собой агрегаты цементных частиц. Поверхностно-активные добавки указанного типа, будучи введены в супензию, вызывают ее пептизацию, т. е. расчленение флоккул на первичные частицы.

В проведенных опытах такое увеличение дисперсности цементной супензии вследствие пептизации измерялось путем определения удельной поверхности частиц цемента в супензии по фотометрическому методу (посредством фотоэлектрического турбидиметра). Опыты проводились с портланд-цементом и двумя поверхностно-активными добавками: кальциевым и натриевым сульфитными щелочами\*

\* Опыты выполнялись в институте Гипроцемент В. Н. Ивановым.

(Эти добавки дали практически одинаковые результаты). Наблюдавшееся увеличение удельной поверхности составило (см. рис. 1) для непросеянного цемента 33% и для просеянного (через сито 10000 отв. на 1 см<sup>2</sup>) около 10%. Это наибольшее увеличение удельной поверхности

достигалось при концентрации добавки 0,1—0,2% (в расчете на сухое вещество по отношению к весу цемента).

Введение поверхностно-активных добавок в цементные суспензии значительно увеличивает их устойчивость. Стабилизующее действие коллоидно-адсорбирующихся добавок обусловливается, по П. А. Ребиндеру, образованием гелеобразных адсорбционных слоев гидрофильного характера<sup>(7)</sup>.

Наблюдения седиментации, проводившиеся с помощью катетометра, позволили построить семейство кривых седиментационного уплотнения для различных концентраций добавки в дисперсионной среде (стабилизационный веер) (см.

Рис. 1. Изменение удельной поверхности частиц цемента в зависимости от концентрации добавки. 1 — портланд-цемент просеянный  $< 60 \mu$  + кальциевый сульфитный щелок, 2 — портланд-цемент непросеянный + натриевый сульфитный щелок

рис. 2). На основании найденных значений скорости  $V = dH/d\tau$  в функции от концентрации добавки получена изотерма стабилизации (см. рис. 3), из которой явствует, что скорость седиментации уменьшается под влиянием добавки в 2—3,5 раза. Это указывает на практическую возможность существенного увеличения срока эффективного

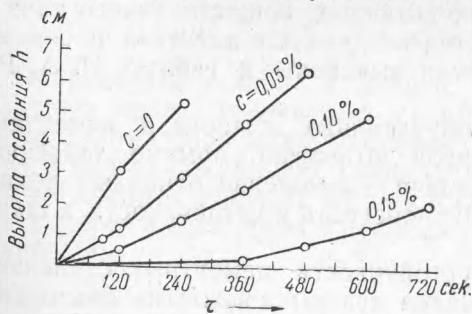


Рис. 2. Кривые седиментационного уплотнения слоя суспензии высотой  $h$  в зависимости от времени при различных концентрациях добавки

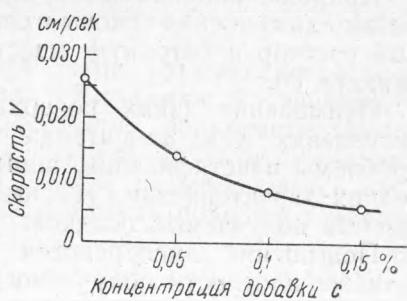


Рис. 3

использования цементных суспензий при применении рассматриваемых добавок. Кроме того, вследствие повышения дисперсности суспензии, условия заполнения цементом трещин и пор в грунте становятся значительно более благоприятными.

Дисперсионный анализ, выполненный двумя седиментометрическими методами (на приборе Фигуровского и на турбидиметре), показал, что в портланд-цементе с удельной поверхностью 1850 см<sup>2</sup>/г содержание частиц мельче 20  $\mu$  составляет в среднем до 50%. Кривая распределения  $dQ/dr = f(r)$  имеет максимум для частиц диаметром около 10  $\mu$ .

Для цементации особо тонких трещин может оказаться целесо-

образным использование части суспензии, содержащей лишь частицы, например, мельче 20  $\mu$  (с выделением остальной части суспензии для цементации крупных трещин).

Процесс гидратации цемента, развивающийся с поверхности цементных зерен, проникает вглубь на 12—15  $\mu$  за время около 6 мес. (8), охватывая полностью лишь мелкие частицы цемента (размером до 30  $\mu$ ). Этим объясняются весьма высокие значения прочности образцов, изготовленных из мелких фракций цемента. По этой же причине указанное выделение суспензии, содержащей только мелкие фракции цемента, окажется полезным в отношении прочности.

Другой важной особенностью применения изучаемых добавок являются условия образования осадка в суспензии и свойства получаемого при его твердении цементного камня. Образование осадка и кинетика его уплотнения таковы, что он характеризуется более плотной структурой, чем при седиментации обычной суспензии.

Плотность выпадающего осадка зависит от концентрации вводимой в суспензию добавки. При концентрации от 0,3 до 0,5% добавка вызывает наибольшее уплотнение получаемого осадка, увеличение же концентрации выше 0,5—0,7% несколько увеличивает объем осадка (см. рис. 4).

В концентрированных дисперсных системах типа цементно-водных паст влияние поверхностно-активной добавки на пластичность оказывается весьма сильно. Так например, при  $T:Ж = 4,0$  наибольшая пластичность достигается при концентрации добавки 0,25% от веса цемента. Получаемое при этом резкое разжижение цементно-водной пасты указывает на возможность введения в нее несколько большего количества песчаных фракций, чем это имеет место при обычно применяемых составах для цементации крупных трещин. Этим может быть достигнута экономия в расходе цемента при сохранении той же подвижности перекачиваемой смеси.

Для характеристики свойств цементного камня, получаемого при цементации, представляет значительный интерес величина прочности, пористости и зависящая от последней величина коэффициента фильтрации. Неравномерность структуры осадка, выпавшего из суспензии и затем затвердевшего, отражается определенным образом на величине прочности различных слоев осадка. В верхних слоях наблюдается резкое снижение прочности по сравнению с нижними. Это различие еще более увеличивается при переходе от концентрированных суспензий к менее концентрированным. Испытания на прочность образцов, вырезанных из различных слоев затвердевшего осадка, показали, что в концентрированных суспензиях соотношение прочностей крайних слоев осадка составляет около 3,8, тогда как для менее концентрированных суспензий ( $B:Ц = 1,0$  и более) оно достигает 5,5. По абсолютной величине прочность соответственных слоев осадка концентрированных суспензий всегда выше прочности осадка менее концентрированных суспензий.

Таким образом, малоконцентрированные суспензии дают цементный камень не только пониженной прочности, но и большей неоднородности структуры.

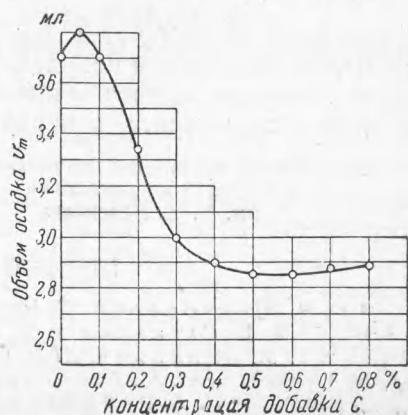


Рис. 4. Изменение плотности осадка в зависимости от концентрации добавки. Портланд-цемент + кальциевый сульфитный щелок.  $B:Ц = 3,0$

567

При применении поверхностно-активных добавок, повышающих, как было установлено, плотность осадка в суспензиях любых концентраций, сглаживается неоднородность структуры осадка и отношение прочностей крайних слоев понижается приблизительно на 15%.

Пористость цементного камня в зависимости от состава исходной суспензии, срока и условий твердения цементного камня колеблется в пределах от 25,5 до 47,4%. Величина коэффициента фильтрации, определявшаяся при давлениях до 6—8 атм., изменяется следующим образом (в см/сек·10<sup>7</sup>).

	Срок твердения в сутках			
	7	28	60	90
Исходное B : Ц = 3,0	4,2	0,9	1,6	—
Исходное B : Ц = 7,0	31,0	3,9	2,1	3,2

Изменение величины коэффициента фильтрации обусловливается не только различием исходных структурных данных цементного камня, но и влиянием выноса в процессе фильтрации продуктов гидратации и гидролиза цемента, в первую очередь гидрата окиси кальция.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт гидротехники  
им. Б. Е. Веденеева

Поступило  
27 V 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. В. Шестоперов, Т. Ю. Любимова и Ф. А. Иванов, ДАН, **70**, № 6 (1950). <sup>2</sup> А. В. Саталкин и В. А. Солнцева, Тр. ВТА, № 20 (1949), <sup>3</sup> Ю. М. Бутт и Т. М. Беркович, ДАН, **60**, № 9 (1948). <sup>4</sup> В. В. Столников, ДАН, **71**, № 1 (1950). <sup>5</sup> F. M. Eggersberger and W. G. France, Ind. Eng. Chemistry, **37**, No. 6 (1945). <sup>6</sup> П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1937); Бюлл. строит. техники, 17—18 (1946). <sup>7</sup> П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОМЕН, **5**, 625 (1936). <sup>8</sup> Ю. М. Бутт, ЖПХ, **22**, № 3 (1949).