

# Внедрение экологически безопасных технологий

УДК 502.7

DOI: 10.52190/2073-2589\_2023\_4\_59

EDN: PDFLZA

## О возможности повышения эффективности промышленных производств строительных материалов. Особенности взаимодействия портландцементов с наноматериалами различной природы в области их малых концентраций в водоцементных системах

**Е. С. ШИТИКОВ**, канд. техн. наук  
ООО НПП «Полигран», г. Калининград, Россия

**В. А. ШАЦКАЯ; Е. А. БЕЛЯЕВА**, канд. техн. наук  
АО НПО «Стеклопластик», рп. Андреевка, г. Солнечногорск, Московская обл., Россия

**С. П. КАРЛОВ**, канд. техн. наук  
Московский политехнический университет, Москва, Россия

**Е. В. ГОРДЕЕВА**  
ЦЛНМГАЗ АО ЦНИИТС, Москва, Россия

**В. В. БАРДУШКИН**, д-р физ.-мат. наук  
Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград, Москва, Россия

*Изучено взаимодействие отечественных портландцементов с наноматериалами различной природы на конкретных примерах различных цементно-бетонных смесей. Установлено, что изменение прочностных характеристик бетонов, а также изменение удельной поверхности частиц цемента в водоцементных системах в зависимости от содержания наноматериалов имеет аналогичный и преимущественно волнообразный характер, вид которого для разных пар цемент—наноматериал различается. Установлены оптимальные диапазоны концентраций наноматериалов в области их малых значений, обеспечивающих повышение прочности конечных продуктов на 18—40 %. Показана возможность ускоренного предварительного определения этих оптимальных диапазонов наноматериалов с помощью анализаторов распределения частиц цемента по размерам в водных суспензиях и суспензиях в изопропиловом спирте.*

**Ключевые слова:** портландцемент, наномодификаторы, удельная поверхность, анализаторы распределения частиц.

---

**Шитиков Евгений Сергеевич**, директор.

E-mail: esh\_45@mail.ru

**Шацкая Виктория Алексеевна**, младший научный сотрудник.

E-mail: vshackaya786@gmail.com

**Беляева Евгения Алексеевна**, заведующая лабораторией.

E-mail: evgeniya284@mail.ru

**Карлов Сергей Петрович**, доцент кафедры электротехники.

E-mail: karlovsp@yandex.ru

**Гордеева Елена Викторовна**, заведующая сектором.

E-mail: Teremok-66@mail.ru

**Бардушкин Владимир Валентинович**, доцент, профессор

Института физики и прикладной математики.

E-mail: bardushkin@mail.ru

Статья поступила в редакцию 27 июля 2023 г.

---

© Шитиков Е. С., Шацкая В. А., Беляева Е. А., Карлов С. П.,  
Гордеева Е. В., Бардушкин В. В., 2023

В ранее опубликованных сообщениях [1—3] была показана возможность значительного увеличения степени использования золы-уноса ТЭС, работающих на твердом топливе, и мусоросжигательных заводов в производствах строительных материалов за счёт ускорения процессов гидратации портландцементов и стимуляции пуццолановых реакций в золах-уноса применением активированной воды затворения бетонных смесей и наномодификаторов-микродобавок порошков или золей наноразмерных частиц. При этом введение золы-уноса в водоцементные системы при определённых соотношениях компонентов способствовало росту прочностных характеристик бетонов, снижению удельного расхода цемента в бетонных смесях и, как следствие, сниже-

нию себестоимости бетонов. В работе [4] показана возможность эффективного применения в производствах цементных растворов для мелкозернистых и тяжёлых бетонов в транспортном строительстве малых концентраций добавок нанокремнезёма, а также пластифицирующих реагентов в несколько раз меньших количествах по сравнению с обычно используемыми в производстве бетонов [5].

Цель работы — изучение особенностей взаимодействия портландцементов отечественных производителей с наноматериалами различной природы в качестве активирующих добавок в области их малых концентраций, а также определение величины удельной поверхности частиц цементов  $S_{уд}$  в водных системах как в присутствии наночастиц, так и без них. Работа направлена на расширение представлений о процессах в водцементных системах с наночастицами и применение результатов в производственной практике.

### Объекты и методы исследования

В работе использовали следующие материалы.

1. Образцы портландцементов отечественных производителей:

- белгородский, марки ПЦ 500 ДОН с удельной поверхностью  $210 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;
- горнозаводский, марки ПЦ 500 Д0 с удельной поверхностью  $170 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;
- мальцовский, марки ПЦ 500 ДОН с удельной поверхностью  $210 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;
- новороссийский, марки ПЦ 500 ДОН с удельной поверхностью  $270 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;
- якутский, марки ПЦ 400 Д0 с удельной поверхностью  $190 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;
- сухоложские тампонажные, марки ПЦТ-1-50 и ПЦТ-1-Г.

2. Наномодификаторы:

- углеродные со структурой алмазов, т. н. ультрадисперсные алмазы (УДА) в виде золя или порошка;
- наноцеллюлоза в виде водного геля;
- нанопинель магниевая  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  в виде порошка;
- камчатский геотермальный нанокремнезём в виде золя или порошка.

Максимальные значения размеров наночастиц не превышали 100 нм.

3. Пластифицирующие добавки:

- поликарбоксилатные гиперпластификаторы от фирмы Sika Visko Crete N 5 (ПК) и суперпластификаторы С-3.

4. Наполнители:

- речной песок с размером частиц 2,1–2,3 (П);
- гранитный щебень фракции 5–20 мм (Щ).

Экспериментальную работу проводили, используя несколько водцементных систем: цемент—вода (базовый вариант), цемент—вода+наноматериалы, цемент—вода+наноматериалы+пластификаторы, а также последний состав с наполнителями при водцементном отношении. Образцы формировали в соответствии с нижеуказанными нормативными документами в виде стандартных балочек  $4 \times 4 \times 16 \text{ см}$ ,

которые после твердения в нормальных условиях испытывали на прочность при сжатии и изгибе на типовом сертифицированном оборудовании строительных лабораторий.

Эффект взаимодействия наномодификаторов с портландцементными оценивали по изменению прочности образцов бетона относительно прочности бетонов базовых вариантов.

При выполнении работы руководствовались положениями нормативных документов:

- ГОСТ 310.1-76, ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 310.6.85 Цементы. Методы испытаний;
- ГОСТ 10181-2012 Смеси бетонные. Методы испытаний.

Воду для приготовления водцементных смесей брали из московской городской водопроводной сети (ГОСТ 23732-2011 Вода для бетонов и цементных растворов).

Кроме того, для оценки эффектов взаимодействия портландцементов с наноматериалами также определяли величины удельной поверхности частиц цементов  $S_{уд}$  в водных системах (суспензиях) как в присутствии наночастиц, так и без них.

$S_{уд}$  измеряли с помощью японского прибора Horiba Sapa-700 Particle Analyzer.

Процесс определения  $S_{уд}$ :

Предварительно приготовленную суспензию наноматериала определенной концентрации относительно массы навески цемента, которая составляла 0,1 г, заливали в измерительную ячейку емкостью 20 мл и всыпали указанную навеску цемента.

Смесь перемешивали в течение нескольких секунд, затем ячейку помещали в измерительный прибор.

Распечатка результатов измерений содержала гистограмму распределения частиц цемента по размерам и расчёт на её основе удельной поверхности частиц цемента в суспензии, т. е. площадь поверхности частиц, отнесённая к массе цемента в навеске.

В качестве жидкой среды для приготовления цементных суспензий использовали воду, гидратирующую цемент, и изопропиловый спирт, не гидратирующий цемент. Результаты оказались практически идентичными.

Очевидно, что за несколько секунд перемешивания суспензий гидратация цементов в воде не успевала оказывать существенное влияние на результаты измерений  $S_{уд}$ , поэтому в дальнейшем измерения проводили в цементных суспензиях на основе как изопропилового спирта, так и воды.

Для примера, в табл. 1 приведены данные распределения частиц цемента марки ПЦТ-1-Г в суспензии как в присутствии наночастиц кремнезёма, так и без них.

Из табл. 1 видно, что распределение частиц по размерам цементной суспензии с нанокремнезёмом сместилось преимущественно в сторону больших размеров частиц. Это свидетельствует о том, что при данной концентрации нанокремнезёма происходит укрупнение, агрегация частиц цемента за счёт снижения содержания более мелких.

Расчёт значений удельной поверхности частиц цемента в водной суспензии показал существенное снижение этой величины в присутствии наночастиц с  $208 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $152 \text{ м}^2/\text{г}$  (т. е. на 25 %).

Таблица 1

Распределение частиц тампонажного цемента марки ПЦТ-1-С в суспензии по размерам

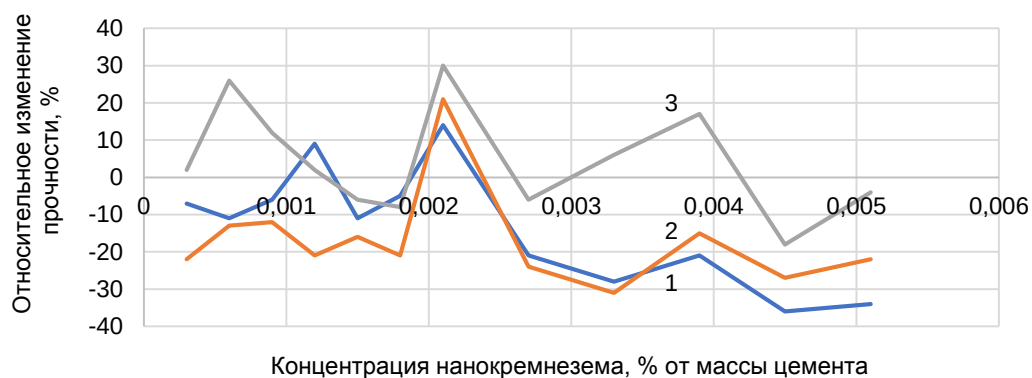
| Диапазон размеров частиц цемента, микрон | Относительное содержание в исходном цементе, % | Относительное содержание в цементе с нанокремнеземом при его содержании 0,004 % от массы цемента, % |
|------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| До 1,0                                   | 8,0                                            | 5,5                                                                                                 |
| От 1 до 2                                | 6,5                                            | 1,5                                                                                                 |
| От 2 до 3                                | 7,5                                            | 1,0                                                                                                 |
| От 3 до 4                                | 6,5                                            | 3,0                                                                                                 |
| От 4 до 5                                | 5,5                                            | 2,5                                                                                                 |
| От 5 до 6                                | 5,0                                            | 3,5                                                                                                 |
| От 6 до 7                                | 4,5                                            | 4,0                                                                                                 |
| От 7 до 8                                | 4,0                                            | 4,0                                                                                                 |
| От 8 до 9                                | 3,5                                            | 5,5                                                                                                 |
| От 9 до 10                               | 3,0                                            | 5,0                                                                                                 |
| От 10 до 20                              | 24,0                                           | 37,0                                                                                                |
| От 20 до 30                              | 8,0                                            | 9,0                                                                                                 |
| От 30 до 40                              | 10,0                                           | 5,0                                                                                                 |
| От 40 до 50                              | 3,0                                            | 4,5                                                                                                 |
| От 50 до 60                              | 1,0                                            | 0,5                                                                                                 |
| От 60 до 70                              |                                                | 0,5                                                                                                 |
| От 70 до 80                              |                                                | 0,5                                                                                                 |
| От 80 до 90                              |                                                | 3,5                                                                                                 |
| От 90 до 100                             |                                                | 0,5                                                                                                 |

### Результаты исследований и их обсуждение

Авторы провели анализ полученных данных по зависимости относительных изменений прочности бетонов и удельной поверхности частиц соответ-

ствующих цемента от концентрации наномодификаторов.

Результаты представлены на рис. 1—7 и в табл. 2—4.



- 1 — относительное изменение прочности при сжатии через 3 суток твердения
- 2 — относительное изменение прочности при изгибе через 3 суток твердения
- 3 — относительное изменение прочности при сжатии через 28 суток твердения

**Рис. 1. Зависимость относительного изменения прочности образцов бетонов на основе спасского цемента ПЦ 400 Д0 и нанокремнезема от содержания наномодификатора в смеси**

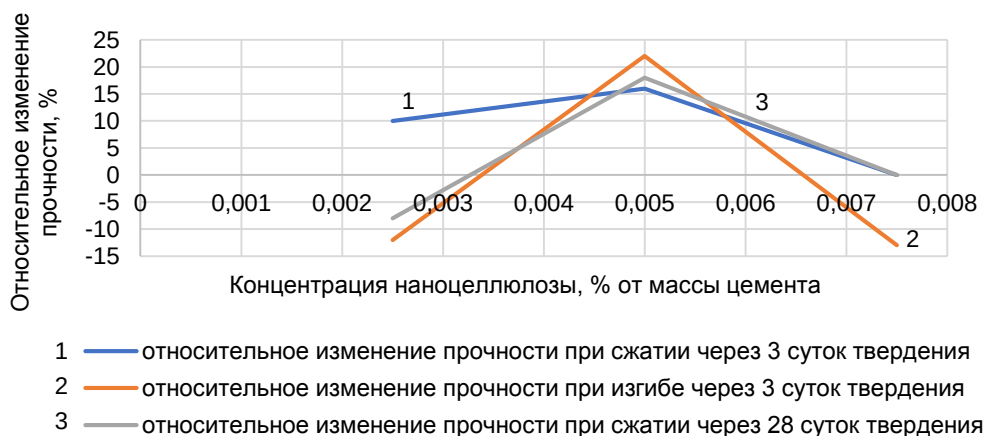


**Рис. 2.** Зависимость относительного изменения прочности образцов бетонов на основе белгородского цемента ПЦ 500 Д0 и наноцеллюлозы от содержания наномодификатора в смеси

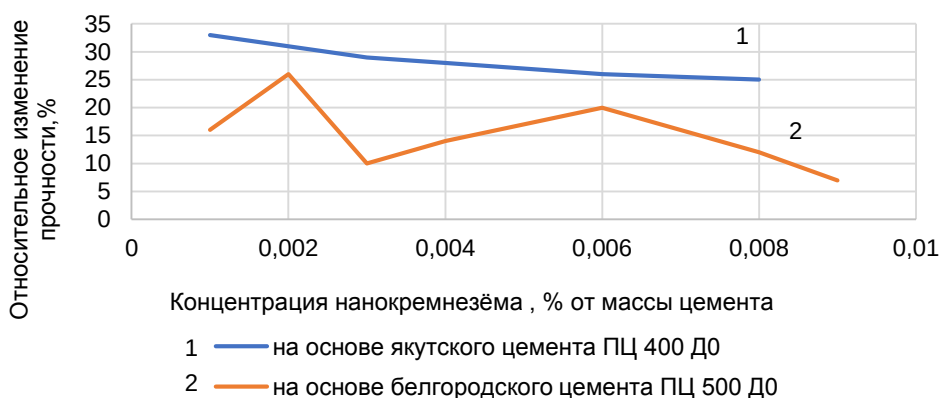


**Рис. 3.** Зависимость относительного изменения прочности образцов бетонов на основе указанных цементов и нанокремнезёма через 28 суток твердения от содержания наномодификатора в смеси

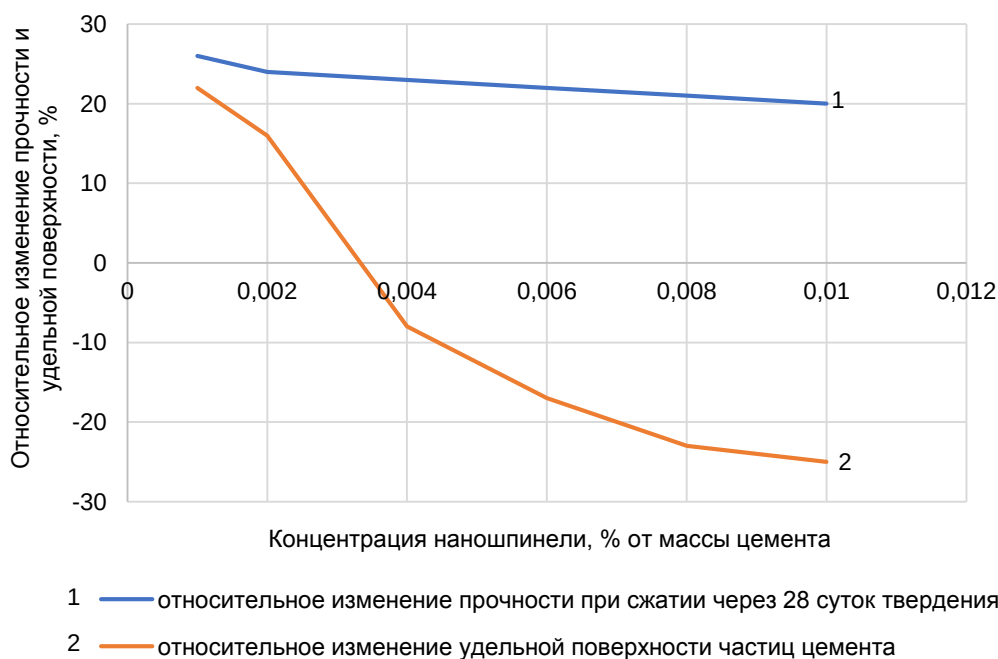


**Рис. 4.** Зависимость относительного изменения прочности образцов бетонов на основе якутского цемента ПЦ 400 Д0 и нанопинели через 28 суток твердения и относительного изменения величин удельной поверхности частиц цемента от содержания наномодификатора в смеси

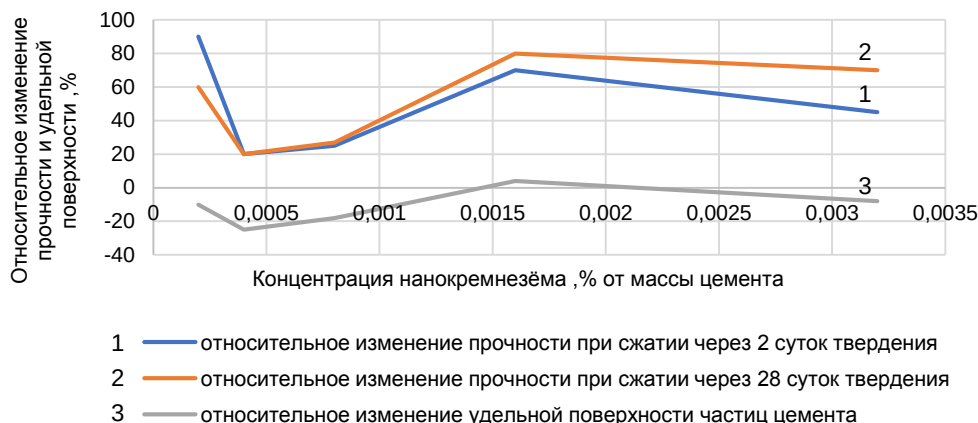


**Рис. 5. Зависимость относительного изменения прочности при сжатии образцов бетонов на основе сухоложского тампонажного цемента ПЦТ-1-50 и нанокремнезёма и относительного изменения удельной поверхности частиц цемента от содержания наномодификатора в смеси**

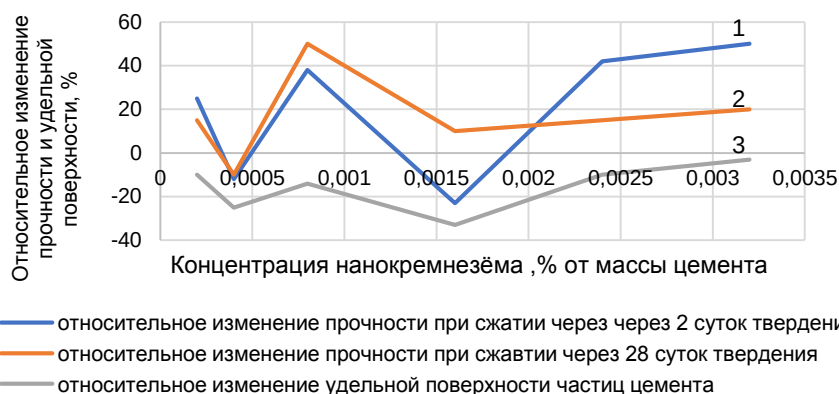


**Рис. 6. Зависимость относительного изменения прочности при сжатии образцов бетонов на основе сухоложского тампонажного цемента ПЦТ-1-6 и нанокремнезёма и относительного изменения удельной поверхности частиц цемента от содержания наномодификатора в смеси**

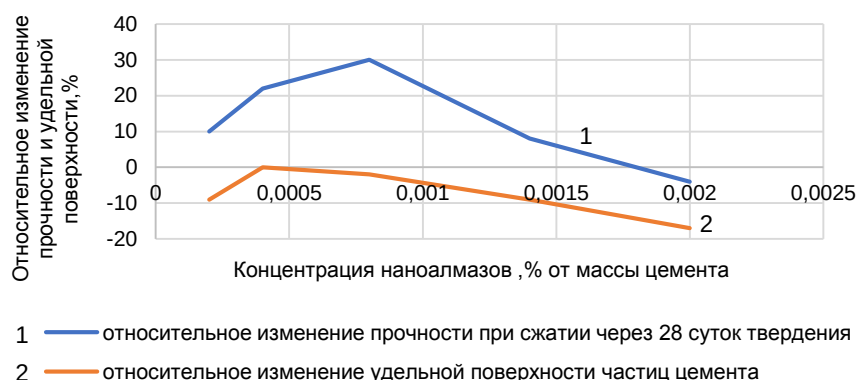


**Рис. 7. Зависимость относительного изменения прочности при сжатии образцов бетона на основе белгородского цемента ПЦ 500 Д0 и нанокремнезёма и относительного изменения удельной поверхности частиц цемента от содержания наномодификатора в смеси**

Обращает на себя внимание волнообразный характер зависимостей изменения прочности образцов бетонов от концентрации наномодификаторов. Наличие максимумов и минимумов (с уходом эффектов от применения наномодификаторов в отрицательную область — особенно при малых сроках твердения — рис. 1, 2, 5—7) в графиках оказалось характерным для всех исследованных типов портландцементов и наноматериалов, кроме образцов бетонов на основе якутского цемента ПЦ 400 Д0 с нанокремнезёмом и с

магниевого нанопинеля, для которых зависимости имеют линейный характер. Вид зависимости относительных изменений прочности бетонов аналогичен виду зависимости относительных изменений удельной поверхности частиц соответствующих цементов в смесях, а именно волнообразный как на рис. 5—7 и линейный как на рис. 4.

Такие совпадения дают основания для предположения, что предварительное определение оптимальных концентраций наномодификаторов или опти-

мальных их диапазонов с точки зрения повышения прочности бетона можно получать при использовании анализаторов распределения частиц по размерам в водных/изопропиловых суспензиях цемента и наномодификаторов как это было проведено в данной работе. Но возможность применения такого метода для более высоких концентраций, чем использовавшиеся в данной работе, надо проверять на каждом конкретном виде портландцемента. Тем более, что даже в изученном диапазоне концентраций наблюдались выпадения из общей картины. Так, из графика на рис. 4 видно, что при концентрации наномодификатора больше 0,002 % изменения величин удельной поверхности  $S_{уд}$  для якутского цемента ПЦ 400 ДО с наношпинелью хотя и имеют падающий характер в зависимости от концентрации наношпинели, но в гораздо большей степени, чем снижение величин прочности и с выходом в отрицательную область изменений  $S_{уд}$ , чего для относительных изменений прочности не наблюдается.

Следует отметить, что несмотря на различный характер зависимостей изменения прочности при

сжатии от концентрации наномодификаторов для разных типов портландцементов, для большей их части имеются одинаковые или близкие характерные диапазоны концентраций наномодификаторов, отвечающих значительному росту величин прочности. Так, для нанокремнезёма — это концентрации 0,002 % и 0,006 % от массы цемента в бетонной смеси. В табл. 2—4 приводятся конкретные данные, подтверждающие повышенную эффективность взаимодействия нанокремнезёма при этих концентрациях как в цементных растворах (табл. 2) или мелкозернистых бетонах (табл. 3), так и в тяжёлых бетонах (табл. 4).

Уместно также отметить, что графики относительного изменения прочности при сжатии как в ранние, так и поздние сроки твердения практически имеют одинаковый характер во всём диапазоне концентраций наномодификаторов — рис. 1 и 2, а относительные изменения прочности при изгибе находятся в противофазе относительным изменениям прочностей при сжатии вплоть до концентрации наномодификаторов 0,002 %, после которой все зависимости становятся синфазными.

Таблица 2

**Величины прочности при сжатии образцов бетона с нанокремнезёмом и без наномодификатора после 28 суток твердения при указанной концентрации поликарбоксилатного гиперпластификатора. Белгородский портландцемент ПЦ 500 ДО. Концентрация нанокремнезёма 0,006 % от массы цемента**

| № п/п | Количество пластификатора ПК от массы цемента, % | Прочность при сжатии образцов без наномодификатора, МПа | Прочность при сжатии образцов с наномодификатором, МПа | Относительное изменение прочности, % |
|-------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| 1.    | 0                                                | 52,3                                                    | 60,5                                                   | + 16                                 |
| 2.    | 0,04                                             | 55,1                                                    | 66,0                                                   | + 18                                 |
| 3.    | 0,06                                             | 64,2                                                    | 72,1                                                   | + 12,5                               |
| 4.    | 0,09                                             | 72,4                                                    | 80,5                                                   | + 11                                 |
| 5.    | 0,17                                             | 75,0                                                    | 87,5                                                   | + 16,5                               |

Таблица 3

**Относительное изменение прочности при сжатии образцов мелкозернистых бетонов (Ц:П = 1:1,5 ...1:3) после 28 суток твердения при использовании нанокремнезёма и пластификаторов бетонных смесей**

| № п/п | Тип пластификатора и его содержание в бетонной смеси, % от массы цемента | Содержание наномодификатора, % от массы цемента | Относительное изменение прочности при сжатии образцов бетонов с наномодификатором, % | Тип портландцемента |
|-------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1.    | ПК, 0,05                                                                 | 0,006                                           | + 21                                                                                 | мальцовский         |
| 2.    | ПК, 0,05                                                                 | 0,006                                           | + 24                                                                                 | якутский            |
| 3.    | С-3, 0,50                                                                | 0,002                                           | + 26                                                                                 | горнозаводский      |
| 4.    | С-3, 0,50                                                                | 0,002                                           | + 13                                                                                 | новороссийский      |

Таблица 4

**Относительное изменение прочности при сжатии образцов тяжёлых бетонов с нанокремнезёмом и пластификаторами при сжатии после 28 суток твердения. Цемент белгородский ПЦ 500 ДО**

| № п/п | Количество цемента в бетонной смеси, кг/м <sup>3</sup> | Соотношение компонентов в смеси, Ц:П:Щ | Содержание пластифицирующих добавок, % от массы цемента | Содержание наномодификатора, % от массы цемента | Относительное изменение прочности образцов с наномодификатором, % |
|-------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 1.    | 310                                                    | 1 : 2,8 : 3,3                          | ПК, 0,08                                                | 0,002                                           | + 47                                                              |
| 2.    | 360                                                    | 1 : 2,1 : 3,0                          | ПК, 0,08                                                | 0,002                                           | + 40                                                              |
| 3.    | 380                                                    | 1 : 2,2 : 2,9                          | ПК, 0,08                                                | 0,002                                           | + 22                                                              |
| 4.    | 440                                                    | 1 : 1,7 : 2,4                          | С-3, 0,50                                               | 0,006                                           | + 28                                                              |

## Выводы

На основании полученных в работе результатов:

- Установлено, что зависимости прочностных характеристик бетонов, а также зависимости удельной поверхности частиц соответствующих цементов в водцементных системах от содержания в них наномодификаторов имеют схожий и преимущественно волнообразный характер, вид которого для разных пар "цемент-наномодификатор" различается.
- Установлены оптимальные диапазоны концентраций наномодификаторов в области их малых значений (0,001—0,006), обеспечивающие повышение прочности конечных продуктов на 18—40 %.
- установлена возможность ускоренного предварительного определения оптимальных диапазонов концентрации наномодификаторов с помощью анализаторов распределения частиц цементов по размерам в водных суспензиях и суспензиях в изопропиловом спирте для каждой пары цемента и наномодификатора, что существенно снижает стоимость проводимых исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пузач В. Г., Шустров Н. Н., Шитиков Е. С. Инновационная технология утилизации золо-шлаковых отходов тепловых электростанций на твердом топливе для получения строительных материалов // Экология промышленного производства. 2012. № 2. С. 16—18.
2. Пузач В. Г., Шустров Н. Н., Червяков В. М., Шитиков Е. С. О возможности повышения эффективности промышленных производств строительных материалов // Экология промышленного производства. 2019. № 2. С. 49—53.
3. Пузач В. Г., Шустров Н. Н., Червяков В. М., Жолтовский А. И., Шитиков Е. С. О возможности повышения прочности бетонов, содержащих шлаки и золы тепловых электростанций на твердом топливе и мусоросжигательных заводов // Экология промышленного производства. 2019. № 3. С. 38—41.
4. Пузач В. Г., Шустров Н. Н., Шитиков Е. С., Шацкая В. А., Гордеева Е. В. О возможности повышения прочности бетонов, содержащих кремнезем, шлаки и золы тепловых электростанций на твердом топливе и мусоросжигательных заводов // Экология промышленного производства. 2021. № 3. С. 8—13.
5. Пузач В. Г., Шустров Н. Н., Шитиков Е. С., Вахрушев Л. П., Шацкая В. А. О возможности повышения эффективности производств строительных материалов. Особенности действия добавок, пластифицирующих бетонные смеси // Экология промышленного производства. 2020. № 4. С. 6—14.

## About the possibility of improving efficiency industrial production of building materials. Features of the interaction of Portland cements with various types of nanomaterials in the area of their low concentrations in water-cement systems

E. S. SHITIKOV

LLC NPP "POLYGRAN", Kaliningrad, Russia

V. A. SHATSKAYA, E. A. BELYAEVA

NPO "Stekloplastic", Andreevka, Solnechnogorsk, Moscow region, Russia

S. P. KARLOV

Moscow Polytechnical University, Moscow, Russia

E. V. GORDEEVA

CLNMGAS JSC CNIITS, Moscow, Russia

V. V. BARDUSHKIN

National Research University of Electronic Technology, Zelenograd, Moscow, Russia

*In the work, on specific examples of various cement-concrete mixtures, the interaction of local portland cements with various types of nanomaterials was studied. It has been established that the change in the strength characteristics of concrete, as well as the change in the specific surface area of cement particles in water-cement systems, depending on the content of nanomaterials, has a similar and predominantly wavy nature, the form of which differs for different cement-nanomaterial pairs. The optimal concentration ranges of nanomaterials in the range of their low values have been established, which provide an increase in the strength of the final products by 18—40 %. The possibility of accelerated preliminary determination of these optimal ranges of nanomaterials using cement particle size distribution analyzers in aqueous suspensions and suspensions in isopropyl alcohol is shown.*

**Keywords:** portland cement, nanomodifiers, point surface, particle distribution analyzers.

**Bibliography** — 5 references.

*Received July 27, 2023*