

УДК 691.327

Хохряков О.В. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: olvik@list.ru

Хозин В.Г. – доктор технических наук, профессор

E-mail: khozin@kgasu.ru

Якупов М.И. – аспирант

E-mail: mansuryakupov@gmail.com

Баишев Д.И. – студент

E-mail: begamoth@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Сибгатуллин И.Р. – генеральный директор

E-mail: unistroy_il@mail.ru

Строительно-инвестиционная компания «Свет», ООО «ЦНВ Арос»

Адрес организации: 420066, Россия, г. Казань, ул. Мусина, д. 9

Магдеев У.Х. – академик РААСН, доктор технических наук, профессор

E-mail: usman.magdeev@mail.ru

Московский государственный строительный университет

Адрес организации: 129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26

Опыт оценки сохраняемости свойств порошкообразных цементов низкой водопотребности

Аннотация

Представлены результаты экспериментальной оценки сохраняемости свойств (удельной поверхности, активности по прочности и др.) цементов низкой водопотребности (ЦНВ), хранившихся в запечатанных мешках в комнатных условиях в течение одного года. Полученные нами результаты не подтвердили известные данные о многолетней сохранности свойств ЦНВ в сравнении с рядовыми портландцементами. Несмотря на незначительное снижение удельной поверхности, ЦНВ агрегируется в комки подобно портландцементу. Водопотребность песчаного раствора (ГОСТ 310.4), приготовленного на основе хранившегося ЦНВ, повышается на 12,1...21,2 % относительно свежеприготовленного ЦНВ. Сорбционная влажность ЦНВ и портландцемента через 9 месяцев практически одинакова и составляет 20,3 и 19,2 %, соответственно.

Ключевые слова: цементы низкой водопотребности, сохраняемость активности по прочности, сорбционная влажность, удельная поверхность.

Проблема старения портландцемента и его разновидностей при длительном хранении является во всем мире одной из наиболее актуальных, а её решение экономически весьма затратно. По данным [1, 2], рядовые портландцементы в течение 6 месяцев хранения теряют до 30 % своей активности и агрегируются до размеров 5-40 мм. Связано это с интенсивным поглощением ими атмосферной углекислоты и влаги. Для сохранения свойств товарного портландцемента его рекомендуется хранить во влагонепроницаемой таре в битуминизированных многослойных мешках, в закрытых металлических барабанах, в специальных силосах и контейнерах, окрашенных и обработанных битумными составами и др.

Самым простым способом предотвращения потери первоначальных свойств портландцемента, который впервые был предложен Хигеровичем М.И. [2], является его соизмельчение с добавками гидрофобизирующих ПАВ. Это привело к производству гидрофобизированных цементов и их «введению» в ГОСТ 10178. Гидрофобность частиц портландцемента обеспечивается ориентацией адсорбированных молекул ПАВ углеводородными радикалами наружу, что препятствует прониканию влаги из окружающего воздуха к поверхности частиц цемента [2].

Одним из способов частичного восстановления свойств «лежалого» портландцемента является его домол в мельницах различных конструкций [3] или введение различных химических и минеральных добавок [4].

Однако указанная проблема старения считается не свойственной цементам низкой водопотребности (ЦНВ), которые хотя и получают из портландцемента или его клинкера, но являются единственными вяжущими с длительной сохраняемостью первоначальных свойств [5, 6]. Как известно [7], принципиальным отличием приготовления ЦНВ является совместное измельчение портландцемента с суперпластификатором, как правило С-3, до удельной поверхности не менее $4000 \text{ см}^2/\text{г}$. Дополним, что для удешевления ЦНВ зачастую вводят третий (но не обязательный) компонент – минеральный наполнитель, который может быть как природного, так и техногенного происхождения, быть инертным или проявлять пуццоланическую активность.

Следует признать, что эта уникальная способность ЦНВ представляет для производства большую практическую ценность, что дает ряду исследователей [5, 6, 8] (Юдович Б.Э., Батраков В.Г., Бикбау М.Я. и др.) позиционировать ЦНВ как «бессмертное» или «вечное» цементное вяжущее. Согласно [5] ЦНВ, хранившийся 12 лет в силосных банках и мешках, активность совершенно не потерял! Открытое явление с уверенностью можно было бы отнести к прорывным в научном бетоневедении! Этот эффект высокой стабильности ЦНВ при хранении вызывает чрезвычайный научный и практический интерес.

Авторы [6] объясняют его «консервированием» цементных частиц плотной молекулярной оболочкой суперпластификатора, перекрывающей доступ влаги из окружающей среды. При этом молекулы суперпластификатора в процессе измельчения (при изготовлении ЦНВ) не просто «механически» закрепляются на цементных частицах, а хемосорбционно «втягиваются» в их поверхностный слой на глубину 1...2 мкм. В результате активные зоны цементных частиц гидрофобизируются и ЦНВ не подвергается старению. Но, как нам кажется, в этом случае должен резко затормозиться и процесс гидратации цемента.

Учитывая большую технико-экономическую значимость длительной сохранности свойств вяжущих, мы провели исследование с целью выявить эту способность у ЦНВ-100, не содержащих наполнителей. Сравнивали свойства ЦНВ в свежеприготовленном состоянии и через один год хранения в запечатанных мешках из-под цемента. Условия хранения – комнатные с температурой воздуха 20-25 °С и относительной влажностью 60-70 %. Для исследований нами приняты следующие виды цементных вяжущих (табл. 1 и табл. 2):

1. Портландцемент ПЦ500Д0 производства ОАО «Вольскцемент»;
2. ЦНВ-100, содержащий 2 % суперпластификатора С-3 от его массы;
3. ЦНВ-100, содержащий 2 % суперпластификатора С-3 и 0,2 % гидрофобизатора – отхода переработки хлопкового масла (ОПХМ) от массы ЦНВ. ОПХМ является кубовым остатком дистилляции жирных кислот хлопкового масла (соапсток).
4. ЦНВ-100, содержащий 2 % суперпластификатора С-3 и 0,2 % гидрофобизатора ГКЖ-11Н от массы ЦНВ.

Все ЦНВ получены путем совместного измельчения портландцемента ПЦ500Д0 ОАО «Вольскцемент» с соответствующими добавками в вибрационно-шаровой мельнице СВМ-3. Удельную поверхность вяжущих определяли по методу воздухопроницаемости на приборе ПСХ-12. Водоцементное отношение и активность по прочности на 28 суток определяли согласно ГОСТ 310.4 при нормальном хранении образцов. Активность вяжущих, хранившихся в течение года, определяли как в агрегированном состоянии, так и после отсеивания зерен крупнее 0,315 мм. Степень «закомкованности» цементных вяжущих оценивали путем отсева крупных частиц через сито 0,315 мм из контрольной навески. Далее вычисляли массовую долю этих частиц (в %) от общей массы рассеянной навески.

Результаты работы представлены в табл. 1 и табл. 2. Фотоснимки указанных вяжущих показаны на рис. 1.

Таблица 1

Свойства цементных вяжущих в свежеприготовленном состоянии и после их хранения в течение одного года

№ п/п цементных вяжущих	Удельная поверхность, см ² /г		Водоцементное отношение (В/Ц)		Прирост В/Ц, %	Степень агрегации (масс.% крупных частиц)
	изначальная	через год	изначальное	через год		
1	3450	3360	0,45	0,47	4,4	47,1
2	5350	5190	0,32	0,37	15,6	25,5
3	5590	5100	0,33	0,37	12,1	35,2
4	5480	4780	0,33	0,4	21,2	28,8

Как следует из табл. 1, удельная поверхность вяжущих снизилась не столь значительно, как ожидалось. Это дает основание утверждать, что частицы вяжущих фактически не теряют исходной дисперсности, а лишь под воздействием окружающей влаги. Исключением является лишь ЦНВ-100 с ГКЖ-11Н, у которого удельная поверхность упала на 700 см²/г. Вероятнее всего, это связано с укрупнением цементных частиц в результате химического взаимодействия ГКЖ и гидратной извести, которая образуется при частичной гидратации цемента. Не исключено, что гидратная известь карбонизируется в результате поглощения атмосферной углекислоты.

ЦНВ как в агрегированном состоянии, так и после просеивания, незначительно отличаются по водоцементному отношению, поэтому в табл. 1 представлены усредненные данные. Получен значительный прирост водоцементного отношения вяжущих, особенно это касается ЦНВ. В зависимости от состава этот прирост составил от 4,4 до 21,2 %.

Содержание крупных частиц (агрегатов) в ПЦ500Д0 почти в 2 раза больше, чем у ЦНВ-100.

В свежеприготовленном состоянии (табл. 2) активность по прочности ЦНВ существенно превышает активность портландцемента (на 52...66 %, три-четыре марки). Через год прочность при сжатии ПЦ500Д0 снизилась на 24 %, при изгибе – практически не изменилась. Потеря прочности ЦНВ за год оказалась более существенной. Прочность при сжатии ЦНВ, как в закомкованном состоянии, так и после отсеивания зерен крупнее 0,315 мм, снизилась на 37...49 %. Прочность при изгибе уменьшилась на 14...36 %.

Таблица 2

Прочность цементных вяжущих в свежеприготовленном состоянии и после их хранения в течение одного года

№ п/п цементных вяжущих	Активность вяжущих по прочности в возрасте 28 суток, МПа/%					
	изначальная		через год			
			не просеянного		просеянного через сито 0,315 мм	
изгиб	сжатие	изгиб	сжатие	изгиб	сжатие	
1	<u>7,7</u>	<u>55,1</u>	<u>7,6</u>	<u>42,1</u>	<u>7,6</u>	<u>41,5</u>
	100	100	99	76	99	75
2	<u>11,0</u>	<u>91,5</u>	<u>7,2</u>	<u>57,7</u>	<u>8,7</u>	<u>50,3</u>
	100	100	65	63	79	55
3	<u>9,7</u>	<u>87,7</u>	<u>6,2</u>	<u>44,1</u>	<u>7,7</u>	<u>47,1</u>
	100	100	64	50	79	54
4	<u>9,5</u>	<u>83,9</u>	<u>6,1</u>	<u>42,4</u>	<u>8,2</u>	<u>48,5</u>
	100	100	64	51	86	58

Из представленных ниже фотоснимков (рис. 1) видно, что все ЦНВ-100 со временем комкуются подобно портландцементу. При этом даже добавки-гидрофобизаторы «не справляются» с высокой адсорбционной активностью ЦНВ, о чем свидетельствует потеря его порошкообразного состояния.

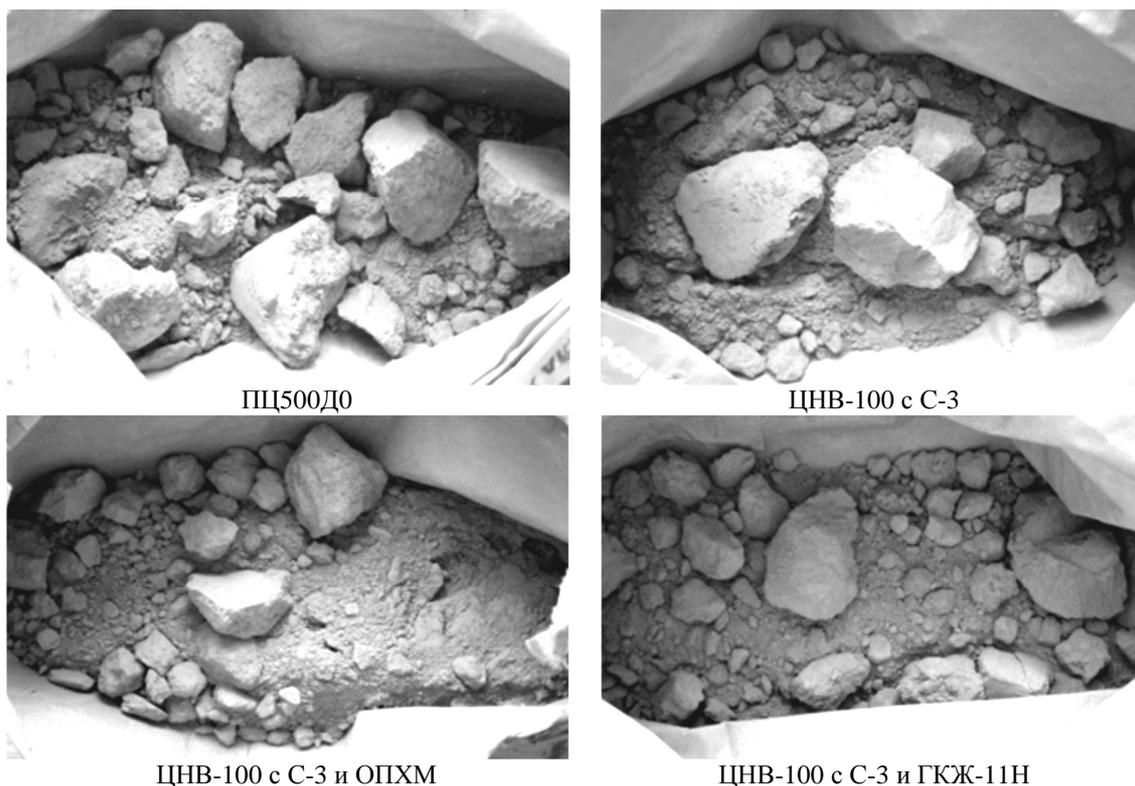


Рис. 1. Фотоснимки цементных вяжущих, хранившихся в комнатных условиях в течение одного года

Далее была исследована сорбционная активность различных порошкообразных вяжущих (в т.ч. и ЦНВ) и суперпластификатора С-3. Методика исследования заключалась в определении изменения массы этих вяжущих и С-3, находящихся над 10 %-ным раствором серной кислоты в эксикаторе, что обеспечивает влажность среды не менее 97 % при температуре 25 °С. Массу определяли с помощью аналитических весов, имеющих точность взвешивания 0,0001 г.

Сорбционную влажность рассчитывали по следующей формуле:

$$W = \frac{m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \cdot 100 \%$$

где $m_{\text{сух}}$ – масса порошка до помещения его в эксикатор, г;

$m_{\text{вл}}$ – масса порошка через определенный промежуток выдерживания в эксикаторе, г.

Виды цементных вяжущих, использованных в работе, следующие:

1. ПЦ500Д0 производства ОАО «Вольскцемент»;
 2. ТМЦ – тонкомолотый портландцемент с удельной поверхностью $S=4500 \text{ см}^2/\text{г}$ (без добавок);
 3. ЦНВ-100 с удельной поверхностью $S=4500 \text{ см}^2/\text{г}$ (2 % суперпластификатора С-3);
 4. ЦНВ-100 с удельной поверхностью $S=5500 \text{ см}^2/\text{г}$ (2 % суперпластификатора С-3).
- ТМЦ и ЦНВ приготовлены из ПЦ500Д0 производства ОАО «Вольскцемент» на вибрационно-шаровой мельнице СВМ-3.

Как видно из рис. 2, при экспозиции в эксикаторе молотых цементов (ТМЦ и ЦНВ) в течение 10 суток разницы в их сорбционной влажности практически не наблюдается.

Далее она нарастает и наибольшая сорбционная емкость наблюдается у ЦНВ-100 с $S=5000 \text{ см}^2/\text{г}$. Через 45 суток его влажность достигла 8,4 %. Наименьшей влагоёмкостью обладает ПЦ500Д0. Она составила всего 5,2 %. Через 9 месяцев выдерживания сорбционная влажность всех цементных вяжущих выравнивается и находится в интервале $20 \pm 2 \%$.

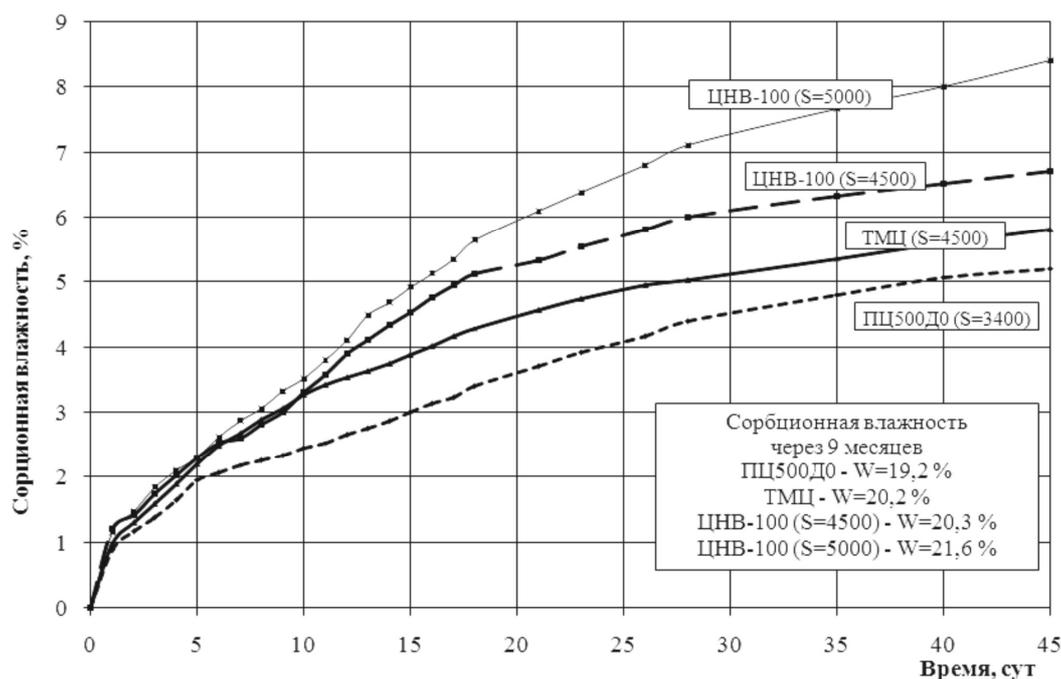


Рис. 2. Кинетика роста сорбционной влажности цементных вяжущих

Кроме указанных вяжущих, также нами проверена сорбционная способность порошкообразного суперпластификатора С-3. Срок выдерживания в эксикаторе принят такой же, как и для исследуемых вяжущих. Характер изменения влажности С-3 представлен на рис. 3. Фотоснимки свежего С-3 и хранившегося в эксикаторе пять дней показаны ниже (рис. 4).

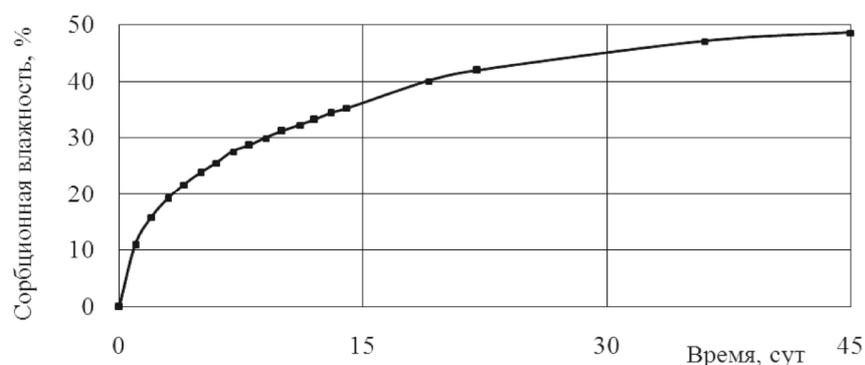


Рис. 3. Кинетика роста сорбционной влажности

Как видно из рис. 3, суперпластификатор является мощным сорбционным веществом, у которого значение впитанной влаги на порядок превышает влажность цементных вяжущих. Подтверждением этому также являются фотоснимки С-3, из которых видно, что даже через пять дней его объем удваивается.

По истечении 9 месяцев сорбционная влажность суперпластификатора достигла 56 %, следовательно, весь процесс поглощения влаги фактически протекает в первые один-два месяца. Проверено рН 2 %-го раствора свежего С-3 и хранившегося в эксикаторе в течение 9 месяцев. Оказалось, что значения рН мало отличаются. Он равен 9,6, в первом случае, и 10,1 – во втором.

Вывод. Полученные экспериментальные результаты не подтверждают данные Юдовича и других авторов [5, 6, 8] о «нестареющих» ЦНВ, способных сохранять свою активность в складских условиях в течение многих лет (до 12 лет). Объяснение этого выдающегося качества ЦНВ «гидрофобизацией внешних активных зон частиц ЦНВ» [6] вызывает сомнение, так как портландцемент и суперпластификатор – гидрофильные вещества, что подтверждено экспериментально.

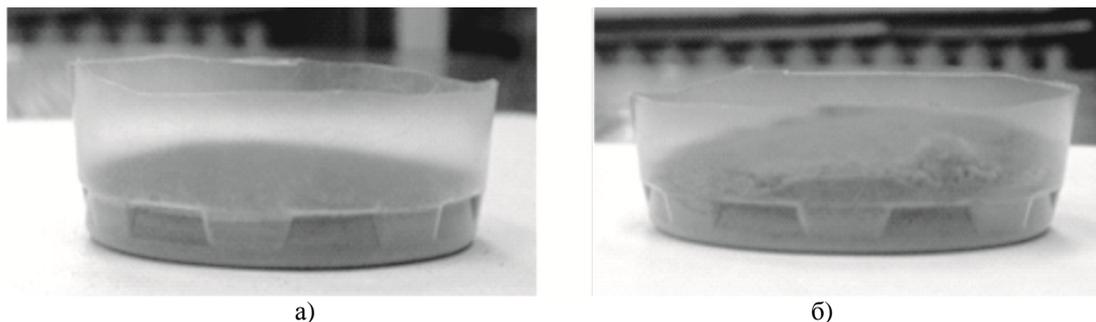


Рис. 4. Фотоснимки суперпластификатора С-3 в свеженасыпном состоянии (а) и через пять дней выдержки во влажных условиях (б)

Список литературы

1. Ружинский С. Специальные цементы // Популярное бетоноведение, 2004, № 2. – С. 22-57.
2. Хигерович М.И. Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов. – М.: Стройиздат, 1979. – 126 с.
3. Горчаков Г.И. Строительные материалы. – М.: Стройиздат, 1986. – 688 с.
4. Бердов Г.И., Машкин Н.А., Ильина Л.В., Сухаренко В.А. Повышение активности портландцемента, хранившегося длительное время во влажных условиях при совместном введении электролитов и минеральных добавок // Современные наукоемкие технологии, 2010, № 9. – С.187-189.
5. Юдович Б.Э., Зубехин С.А., Фаликман В.Р., Башлыков Н.Ф. Цемент низкой водопотребности: новые результаты и перспективы // Цемент и его применение, 2006, № 4. – С. 80-84.
6. Юдович Б.Э., Дмитриев А.М., Зубехин С.А., Башлыков Н.Ф., Фаликман В.Р., Сердюк В.Н., Бабаев Ш.Т. Цементы низкой водопотребности – вяжущие нового поколения // Цемент и его применение, 1997, № 1. – С. 15-18.
7. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1998. – 768 с.
8. Бикбау М.Я. Нанотехнологии в производстве цемента. – М.: ОАО «Московский институт материаловедения и эффективных технологий», 2008. – 768 с.

Khohryakov O.V. – candidate of technical science

E-mail: olvik@list.ru

Khozin V.G. – doctor of technical science, professor

E-mail: khozin@kgasu.ru

Yakupov M.I. – graduate student

E-mail: mansuryakupov@gmail.com

Baichev D.I. – student

E-mail: begamoth@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Sibgatullin I.R. – director

E-mail: unistroy_il@mail.ru

Construction and Investment Company «Light», LLC «CNV Aros»

The organization address: 420066, Russia, Musina st., 9

Magdeev U.Kh. – academician RAASN, doctor of technical science, professor

E-mail: usman.magdeev@mail.ru

Moscow State University of Civil Engineering

The organization address: 129337, Russia, Moscow, Yaroslavl highway, 26

Experience evaluation persistence properties of low water cement flour

Resume

The problem of aging of a portland cement and its versions at long storage is one of the most actual around the world, and its decision is economically very expensive. As a rule, ordinary portland cement within 6 months of storage loses to 30 % of its activity and aggregates till the sizes of 5-40 mm.

However the specified problem of aging is not typical to low water requirement cement (LWRC) peculiar to cements which though receive from a Portland cement or its clinker, but it is unique knitting with a long keeping of initial properties.

To check its ability we determined a specific surface, extent of aggregation, activity by durability of the low water requirement cements stored in sealed bags in room conditions within one year. Received results didn't confirm known data on long-term safety of LWRC properties in comparison with ordinary portland cement. Despite insignificant decrease in a specific surface of LWRC it is aggregated in lumps like a portland cement. The water requirement of the sandy solution (GOST 310.4) prepared on the basis of stored LWRC, raises on 12,1 ... 21,2 % of rather the fresh prepared LWRC. Sorption humidity of LWRC and a portland cement in 9 months is almost identical and, makes 20,3 and 19,2 %, respectively.

Keywords: low water requirement cement, keeping the activity in strength, sorption humidity, surface.

References

1. Ruzhinskii S. Special cements // Popular knowledge of concrete, 2004, № 2. – P. 22-57.
2. Khigerovich M.I., Bayer V.E. Hydrophobic plasticizing additives for cements, mortars and concretes. – Moscow, Stroiizdat, 1979. – 126 p.
3. Gorchakov G.I. Building materials. – Moscow: Stroiizdat, 1986. – 688 p.
4. Berdov G.I., Mashkin N.A., Ilyina L.V., Sukharenko V.A. Increased activity of Portland cement, stored for a long time in damp conditions, with co-administration of electrolytes and mineral supplements // Modern high technologies, 2010, № 9. – P. 187-189.
5. Yudovich B.E., Zubehin S.A., Falikman V.R., Bashlykov N.F. Cement low water: new results and prospects // Cement and its application, 2006, № 4. – P. 80-84.
6. Yudovich B.E., Dmitriev A.M., Zubehin S.A., Bashlykov N.F., Falikman V.R., Serdyuk V.N., Babaev Sh.T. Cements low water – a new generation of binders // Cement and its application, 1997, № 1. – P. 15-18.
7. Batrakov V.G. Modified concrete. Theory and Practice. The 2nd ed., revised and expanded. – Moscow, 1998. – 768 p.
8. Bickbau M.Ia. Nano-technology in the cement production. – Moscow: «The Moscow Institute of Material Research and Effective Technologies», Ltd., 2008. – 768 p.