

С.Н. ЛЕОНОВИЧ, д-р техн. наук, Белорусский национальный технический университет;
 Д.В. СВИРИДОВ, д-р хим. наук, А.Л. БЕЛАНОВИЧ, Г.Л. ШУКИН, кандидаты хим. наук,
 В.П. САВЕНКО, научн. сотрудник, С.А. КАРПУШЕНКОВ, канд. хим. наук,
 Белорусский государственный университет (Минск)

Продление срока годности растворяемых смесей

Среди основных мероприятий, обеспечивающих рост производительности труда и повышение организационно-технического уровня строительства, особое место занимает разработка и внедрение способов бесперебойного обеспечения рассредоточенных строительных объектов качественной растворной смесью. Поскольку приготовление ее на объектных смесительных установках не обеспечивает достаточной точности дозировки материалов, качества смеси, сохранности и экономии материалов.

В связи с этим разработка эффективных способов продления срока годности растворяемых смесей приобретает особую актуальность и важное народнохозяйственное значение. Решение этой проблемы позволяет исключить простой строителей и потери растворяемых смесей, повысить производительность труда, эффективность использования смесительного оборудования и автотранспортных средств.

За срок годности растворной смеси принят период, в течение которого она сохраняет требуемую для выполнения строительно-монтажных работ удобоукладываемость, а прочностные показатели затвердевшего строительного раствора соответствуют проектным.

Анализ практикуемых способов обеспечения строительных объектов растворной смесью показал, что в условиях рассредоточенного строительства наиболее эффективным является применение добавок – замедлителей схватывания [1–4].

Известно применение в качестве замедлителей схватывания сульфитно-спиртовой барды и сульфитно-дрожжевой бражки, являющихся побочными продуктами целлюлозно-бумажной промышленности [4]. Одна-

ко использование их в качестве замедлителей схватывания, не имеющих стабильных показателей своего состава, приводит, как правило, к снижению прочности цементного камня с этими добавками.

Замедлить схватывание портландцементного вяжущего можно введением органических замедлителей. Исследованию гидратации цементного вяжущего в присутствии органических добавок-замедлителей посвящено большое количество работ [5–7].

Такие органические замедлители, как полиоксикарбоновые кислоты и их соли, являются сильными анионогенными комплексообразователями с ионами кальция и алюминия. При добавлении к начавшему гидратировать цементу органического замедлителя он начинает активно адсорбироваться на зародышах новообразований. Образующийся «запорный» слой из отрицательно заряженных функциональных групп замедлителя приводит к торможению роста частиц – продуктов гидратации [8].

Молекулы замедлителя тормозят гидратацию, но не предохраняют ионы Ca^{2+} от медленного перехода в раствор. При достижении определенного уровня пересыщения раствора относительно ионов кальция влияние замедлителя подавляется. Постепенное удаление замедлителя из раствора устраняет его влияние на кристаллизацию гидроксида кальция и гидратацию частиц цемента. При этом, когда происходит рост новообразований, скорее образуется множество мелких, чем несколько крупных кристаллов.

В патентах [9–10] предложен способ получения и применения бороцитратов для регулирования времени схватывания гидравлических цементов. В зависимо-

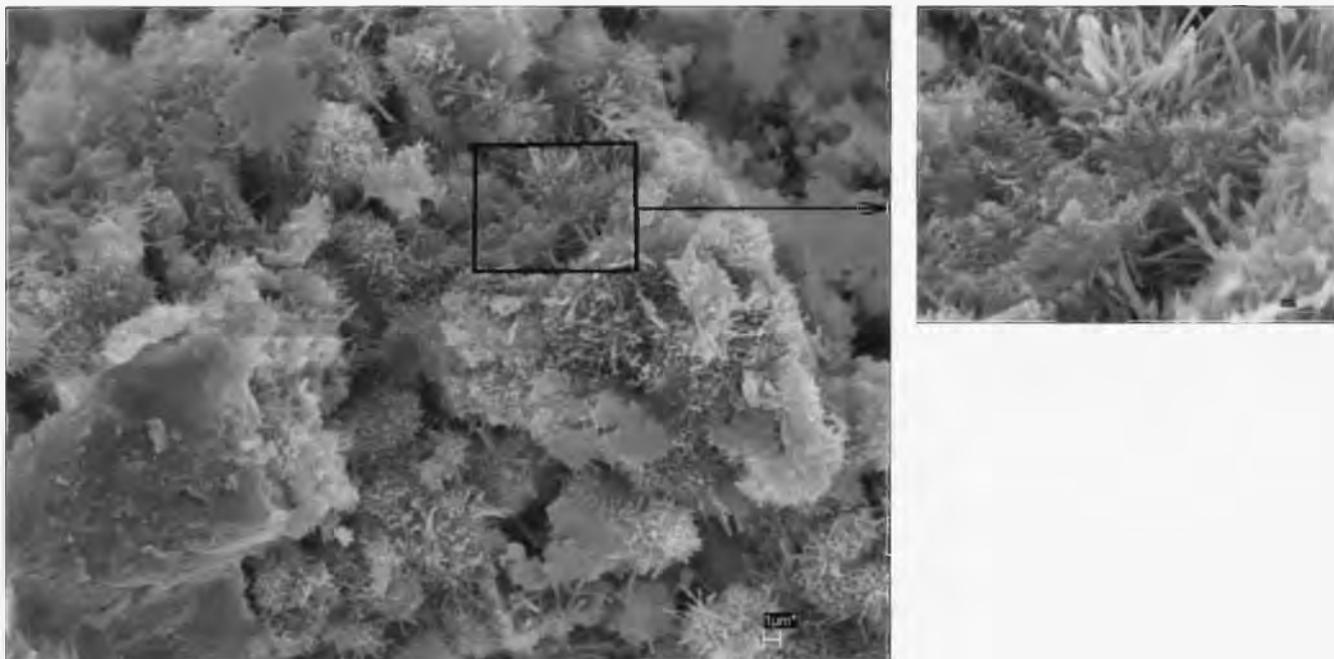


Рис. 1. Поверхность отдельных участков скола цементно-песчаного камня, не содержащего добавку Цитрат-Т

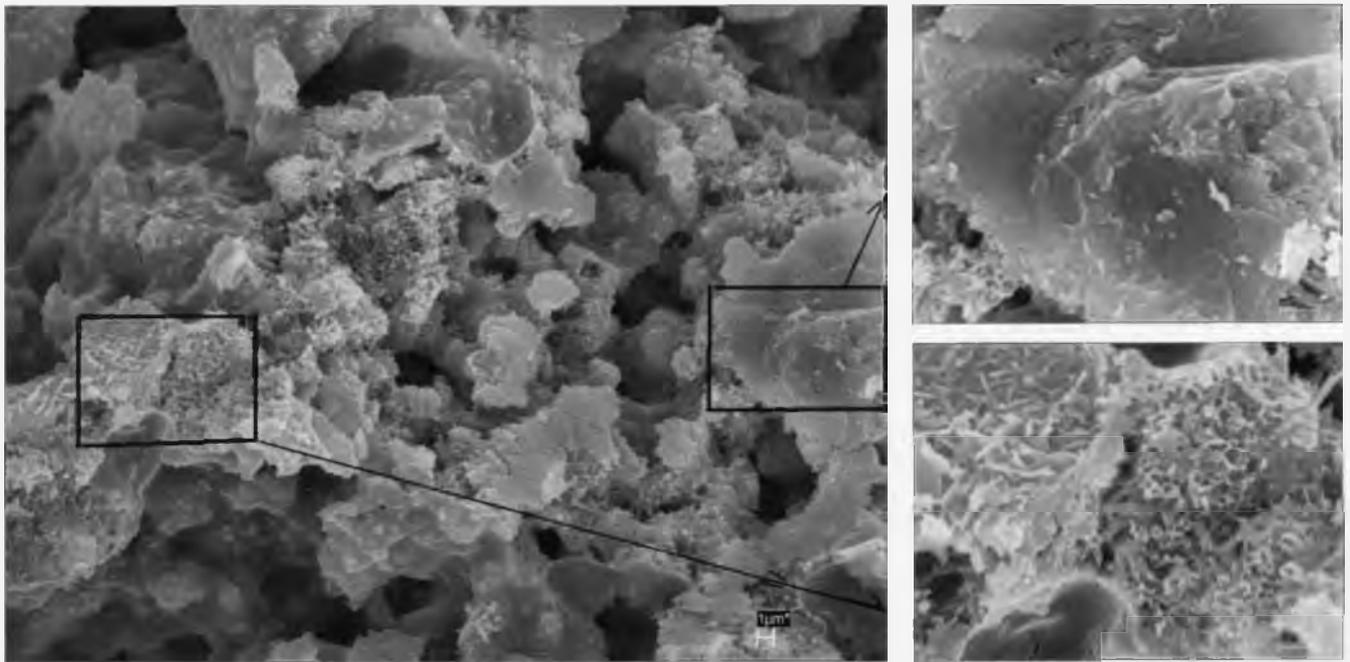


Рис. 2. Поверхность отдельных участков скола цементно-песчаного камня, содержащего 0,3% добавки Цитрат-Т

сти от соотношения бор:цитрат бороцитраты могут выступать как замедлители, так и как ускорители схватывания и набора прочности для гидравлических цементных композиций. Они обеспечивают ускорение или замедление схватывания для растворных и бетонных смесей по желанию пользователя и как того требуют необходимые условия конкретного рабочего объекта.

В Белорусском государственном университете разработана добавка Цитрат-Т, позволяющая в зависимости от ее концентрации по отношению к цементу регулировать скорость схватывания растворной и бетонной смесей и набор прочности цементного камня и бетона. Добавка Цитрат-Т представляет собой порошок белого цвета, хорошо растворимый в воде. Реализуется в форме водных растворов или сухого порошка. Регулируя ее концентрацию в воде затворения, можно замедлить, а затем, введя дополнительное количество добавки, ускорить схватывание растворных и бетонных смесей.

Цель настоящей работы – оценка влияния введения добавки Цитрат-Т в растворную смесь и изыскание эффективного способа продления срока годности и последующего ускорения схватывания растворных смесей, обеспечивающих повышение их технологических свойств и физико-химических показателей.

Результаты и обсуждение. В проведенных исследованиях применяли портландцемент ПЦ500Д0 Красносельского цементного завода. Составы растворных смесей готовили с учетом требований ГОСТ 28013–89. Добавку Цитрат-Т вводили в растворную цементно-песчаную смесь (соотношение цемент:песок = 1:3) с водой затворения в виде водных растворов. При испытании растворных смесей определяли их пластические свойства по методу мини-конуса [11], сроки схватывания – с помощью прибора Вика (ГОСТ 310.3–76), предел прочности при сжатии цементного камня в возрасте 1,3,7 и 28 сут – по ГОСТ 10180–90.

Водопроницаемость цементного камня определяли с помощью трубки Карстена [11], т. е. на поверхности образца из цементного камня диаметром 45 мм и высотой 40 мм устанавливали стеклянную трубку с внутренним диаметром 25 мм и высотой 550 мм с измерительной шкалой. Нижний край трубки на поверхности цементного камня герметизировали воскопарафиновой смесью. В стеклянную трубку заливали воду, высота столба которой составляла 500 мм, и измеряли изменение уровня воды в течение 24 ч.

Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры поверхности скола цементного камня без

Таблица 1

Количество вводимой добавки, мас. %	В/Ц	Расплав мини-конуса, мм	Сроки схватывания, мин		Прочность камня при сжатии, МПа/%		
			начало	окончание	1 сут	3 сут	28 сут
Без добавок, контрольный	0,8	45	250	360	2,8/100	5,4/100	10,5/100
0,3	0,8	63	1670	2430		3,7/68	8,8/84
0,5	0,8	68	3360	3970		1,5/28	4,8/45
1	0,8	75	нет	схватывания схватывания			
2	0,8	90	нет				
4	0,8	93	280	370	1,2/43	3,8/59	8,7/92
4	0,6	46	220	320	1,6/57	4,9/76	9,8/97
6	0,8	95	210	260	5,1/182	7,9/123	11,8/112
6	0,6	46	180	220	5,5/195	8,7/136	11,9/113
8	0,8	94	14	27	7,9/282	11/172	12/114
8	0,6	47	8	18	8,2/290	11,5/180	12,3/117

Примечание. Перед чертой приведено значение прочности при сжатии цементного камня, за чертой – относительное значение показателя в % от контрольного.

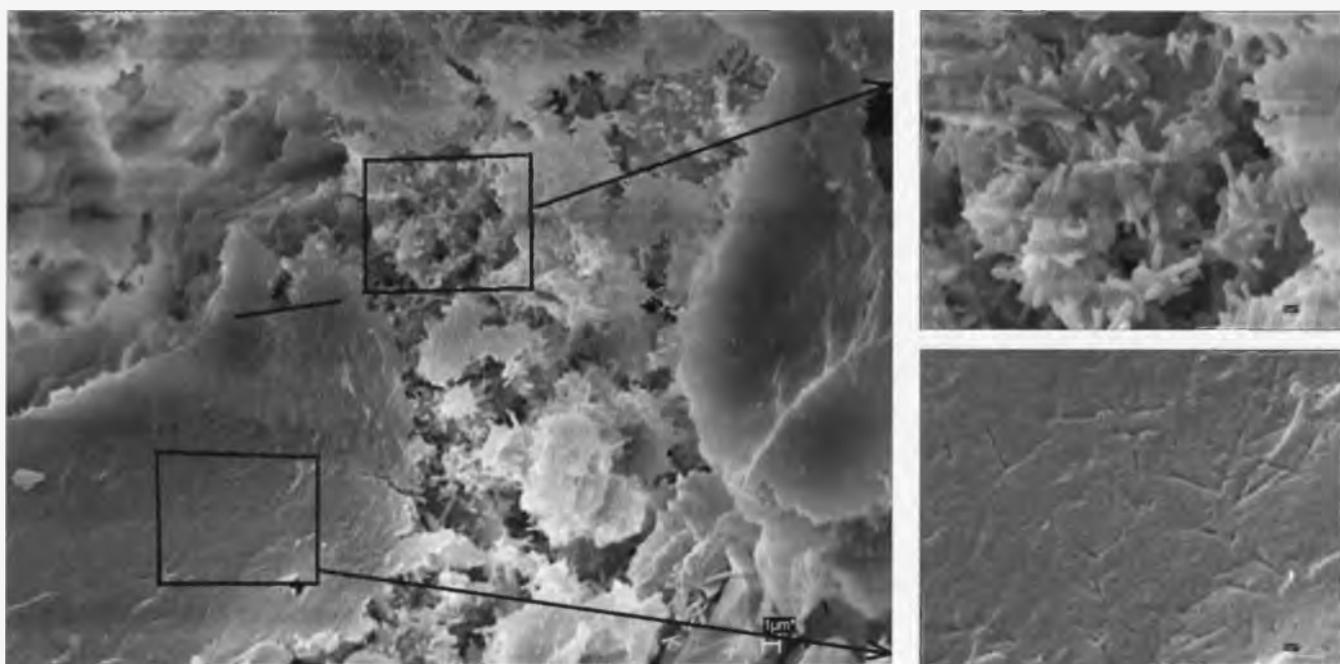


Рис. 3. Поверхность отдельных участков скола цементно-песчаного камня, содержащего 8% добавки Цитрат-Т

добавки и с добавкой Цитрат-Т в количестве 0,3 и 8% массы цемента после 28 сут твердения проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1420.

Водосодержание растворов смесей устанавливали из условий обеспечения их подвижности контрольного состава (без добавок, В/Ц=0,8) на уровне 45 мм расплыва мини-конуса. В качестве критерия эффективности добавки принимали увеличение подвижности смесей с добавкой с 45 мм до 90–96 мм расплыва мини-конуса при В/Ц=0,8.

Введение добавки Цитрат-Т в растворную смесь в количестве 0,3–8% по отношению к цементу оказывает пластифицирующее действие на растворную смесь, что позволяет снизить водоцементное соотношение на 20–25% (табл. 1).

Как видно из результатов табл. 1, максимальное пластифицирующее действие добавки Цитрат-Т в растворной цементно-песчаной смеси достигается при концентрации 2% по отношению к массе цемента и затем практически не меняется с ее увеличением. Сроки схватывания растворов смесей существенно зависят от концентрации в ней добавки Цитрат-Т. Введение добавки в растворную смесь в количестве 0,3–4% массы цемента повышает жизнеспособность смесей, а при содержании выше 5%, наоборот, снижает ее. Растворные смеси не твердеют вплоть до 10 сут в присутствии 1–2% добавки Цитрат-Т; при дозировке 0,3% – в течение 24 ч; 6% – до 3 ч; 8% – до 8 мин. Растворная смесь без добавки твердеет через 5–6 ч.

Прочность цементного камня при сжатии, полученного из растворов смесей, содержащих от 4 до 8% добавки Цитрат-Т, зависит от концентрации. Если при концентрациях 4–5% происходит замедление нараста-

ния прочности цементного камня при ранних сроках твердения (1–3 сут), то через 28 сут прочность контрольного и модифицированного добавкой цементного камня практически совпадают. В то время как при концентрациях добавки 6–8% прочность цементного камня через сутки возрастает на 95–190%, а через 28 сут составляет всего лишь 14–17% по сравнению с контрольным образцом (табл. 1).

Как показало электронно-микроскопическое исследование, при твердении цементно-песчаной смеси (Ц:П=1:3) образуется пористая структура, состоящая из глобулярных участков и пустот, внутри которых наблюдается образование игольчатых кристаллов толщиной 0,1–0,2 мкм и длиной 1–2 мкм (рис. 1).

При введении в цементно-песчаную смесь 0,3% добавки формируется более плотная пористая структура с большим количеством мелких пор. Наблюдается уменьшение количества игольчатых кристаллов и их размеров (рис. 2).

После введения 8% добавки образуется малопористая структура, имеющая участки с довольно гладкой беспористой поверхностью и участки со сросшимися иглоподобными кристаллами диаметром 0,15–0,6 мкм и длиной до 2 мкм, концентрация которых намного меньше, чем в образцах, содержащих 0,3% добавки Цитрат-Т, и без нее (рис. 3).

Уменьшение пористости и снижение доли сообщающихся пор в затвердевшем цементном камне с добавкой Цитрат-Т приводят к тому, что цементный камень становится практически непроницаемым для жидких сред. Это подтверждается данными, полученными при изучении водопроницаемости образцов цементного камня без добавки и с добавкой Цитрат-Т (рис. 4).

Таблица 2

Дополнительное количество добавки Цитрат-Т в растворной смеси к массе цемента, %	Сроки схватывания, мин		Прочность цементного камня, МПа, в возрасте	
	начало	окончание	7 сут	28 сут
–	2880	3670	2,1	4,8
5,5	240	320	8,2	10,9
7,5	48	67	9,5	11,4
9,5	32	50	9,7	11,6

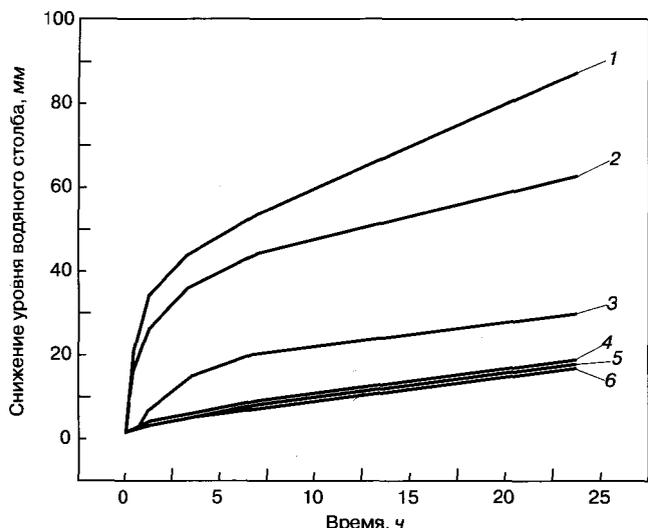


Рис. 4. Зависимость водопроницаемости образцов цементно-песчаного камня без добавки и с добавкой различных количеств Цитрат-Т: 1 – 0%; 2 – 0,3%; 3 – 2%; 4 – 4%; 5 – 6%; 6 – 8%

Как видно из данных, представленных на рис. 4, водопроницаемость цементного камня, содержащего 0,3% добавки Цитрат-Т, уменьшается в 1,5 раза, а при концентрациях 4–8% – в 5 раз.

Установлено, что при введении малых количеств добавки Цитрат-Т происходит замедление сроков схватывания цементно-песчаной смеси, однако после выдержки и при последующем введении дополнительного количества данной добавки происходит ускорение сроков схватывания данной смеси.

В табл. 2 приведены результаты исследования, иллюстрирующие роль добавки Цитрат-Т, дополнительно введенной в виде 30% раствора в растворную смесь (Ц:П=1:3, в/ц=0,6, 0,5 % Цитрат-Т) после 24 ч выдержки.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и 2, введение 0,5% добавки в растворную смесь приводит к увеличению ее жизнеспособности до 40–48 ч с сохранением технологических свойств за счет торможения гидратации цемента, а при введении через 24 ч дополнительного количества добавки происходит ускорение схватывания растворной смеси и набора прочности цементного камня.

Заключение. Исследуемая добавка Цитрат-Т может быть рекомендована в зависимости от ее концентрации в растворной смеси в качестве пластификатора, замедлителя или ускорителя схватывания растворной смеси и твердения цементного камня во времени. Использование добавки Цитрат-Т в качестве замедляющего или ускоряющего компонента в растворных смесях позволяет регулировать сроки их схватывания в широком диапазоне, обеспечивая при этом высокие прочностные показатели цементного камня в нормальных условиях твердения.

Установлено, что введение в цементно-песчаную смесь добавки Цитрат-Т приводит к формированию плотного малопористого цементного камня, который практически становится непроницаемым для жидких сред.

Предложен способ продления срока годности растворных смесей и последующего ускорения схватывания и набора прочности цементного камня.

Полученные при выполнении работы результаты указывают на необходимость проведения дальнейших исследований механизма твердения цементных композиций, содержащих добавку Цитрат-Т.

Ключевые слова: растворная цементно-песчаная смесь, пластификатор, замедлитель или ускоритель схватывания.

Список литературы

1. А. с. 903335 (СССР) Строительный раствор / Г.В. Пухальский, А.П. Никифоров и др. // Опубл. Б.И. 1982. № 5.
2. Гинзбург Ц.Г. Применение пластифицирующей добавки в гидротехническом бетоне: В сб. «Технология гидротехнического бетона». М.: ВНИТОСтроителей, Госэнергоиздат, 1954. С. 26–29.
3. Методические рекомендации по применению модифицированных бардяных концентратов в качестве разжижителя в бетон. Киев: ЗНИИЭП, 1984. 18 с.
4. Рамачандр В.С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов. М.: Стройиздат, 1977. С. 86–97.
5. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. М.: Стройиздат, 1990. 400 с.
6. А. с. 1528759 (СССР) Способ приготовления бетонной смеси / В.А. Мишутин и др. // Заявл. 24.06.87; опубл. 15.12.89.
7. Миронов С.А., Малинина Л.А. Ускорение твердения бетона. М., 1978.
8. Ребиндер П.А., Михайлов Н.Б. Основные положения физико-химической теории бетона и предложения по технологии бетона на основе выводов из теории. М.: Стройиздат, 1956. 63 с.
9. US 7854803 B1 Composition of materials and processes of making boronitrates to establish set times for hydraulic cements / Kirkpatrick W. // Dec.21.2010.
10. US 7892351 B1 Composition of materials and processes for making boronitrates to create cements with field adjustable set times / Kirkpatrick W. // Feb.22.2011.
11. Иванов Ф.М. Добавки в бетон и перспективы применения суперпластификаторов: В сб. «Бетоны с эффективными суперпластификаторами». М.: НИИЖБ, 1979. С. 6–21.

**14-17
МАЯ
2013
КРАСНОЯРСК**

ВЫСТАВКА

- СТРОИТЕЛЬНЫЕ И ОТДЕЛОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- МАЛОЭТАЖНОЕ ДОМОСТРОЕНИЕ
- ЖКХ И ЭКОЛОГИЯ

МВДЦ «СИБИРЬ» г. Красноярск, ул. Авиаторов, 19,
тел.: (391) 22-88-611 (круглосуточно) www.krasfair.ru

Организатор – ВК «Красноярская ярмарка»
Официальная поддержка: