

# СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

## BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS



УДК 667.6

Оригинальное эмпирическое исследование

<https://doi.org/10.23947/2949-1835-2024-3-4-74-81>



EDN: RQRKID

### Влияние окружающей среды на процесс «слеживания» в многокомпонентных зеленых цементах

А.К. Халюшев , Е.А. Колесниченко 

Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

✉ [khaljushev@mail.ru](mailto:khaljushev@mail.ru)

#### Аннотация

**Введение.** Проблемы ресурсо- и энергосбережения при производстве цемента и бетонов на их основе играют в мире большое значение. Важным направлением в решении этих проблем является разработка зеленых цементов, что содержат в своем составе разные минеральные добавки природного и техногенного происхождения. Достоинства зеленых цементов в сравнении с клинкерными цементами раскрываются также с позиций, как экологического фактора — снижение выбросов в атмосферу углекислого газа, применение побочных продуктов промышленности, так и технического — улучшение технологических свойств бетонных смесей, улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств бетонов. В тоже время замена клинкерной составляющей портландцемента минеральными компонентами приводит к изменению физико-механических свойств цемента в том числе при взаимодействии с окружающей средой на процесс «слеживания». Исследования в статье направлены на изучение влияния длительного хранения без добавочных цементов и многокомпонентных зеленых цементов в условиях свободного обмена с окружающей средой на физико-механические свойства цементного камня.

**Материалы и методы.** При проведении экспериментов применяли различные типы цементов. Многокомпонентные зеленые цементы получали в лаборатории совместным помолом со шлаком и золой-унос соответственно. Для улучшения процесса помола и замедления процесса сорбции в состав многокомпонентных зеленых цементов вводили добавку для интенсификации помола. Влияние окружающей среды на процесс сорбции цементов оценивали с помощью измерения косвенных параметров: удельной поверхности, угла естественного откоса, насыпной плотности и прочности при сжатии цементного камня.

**Результаты исследования.** Полученные результаты свидетельствуют о том, что удельная поверхность проб цемента, хранившихся на открытом воздухе в течение 30 дней вследствие процесса «слеживания» значительно снижается для цементов первого типа в среднем на 25 %, а для многокомпонентных зеленых цементов этот процесс происходит менее интенсивно и составляет 15 %. Схожая закономерность наблюдается при измерении угла естественного откоса и насыпной плотности. Уменьшение угла естественного откоса и высокие значения насыпной плотности для цемента первого типа связаны с активной сорбцией влаги из окружающей среды, которая приводит к образованию гидратных «мостиков» при взаимном контакте частиц. Снижение предела прочности при сжатии образцов цементного камня, испытанных в возрасте 28 суток твердения по сравнению с контрольными образцами, происходит в среднем на 25–30 % для цементов первого типа, и в меньшей степени на 15–20 % это наблюдается для многокомпонентных зеленых цементов.

**Обсуждение и заключение.** При хранении цемента разных типов в условиях свободного обмена с окружающей средой происходит сорбция влаги и на поверхности частиц образуются гидратные «мостики». Этот процесс происходит более интенсивно для цементов первого типа, так как поверхность частиц очень активна и соответственно быстрее гидратирует, что и отражается на снижении его активности на 30 %. Вместе с тем значительно меньше теряют активность на 20 % многокомпонентные зеленые цементы. Данная закономерность объясняется менее активной поверхностью частиц минеральных добавок присутствующих в составе, а также введением в состав добавки – интенсификатора помола.

**Ключевые слова:** аутогезия, угол естественного откоса, многокомпонентные зеленые цементы, удельная поверхность, слеживание, прочность при сжатии

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность редакции и рецензентам за внимательное отношение к статье и указанные замечания, которые позволили повысить ее качество.

**Для цитирования.** Халюшев А.К., Колесниченко Е.К. Влияние окружающей среды на процесс слеживания в многокомпонентных зеленых цементах. *Современные тенденции в строительстве, градостроительстве и планировке территорий*. 2024;3(4):74–81. <https://doi.org/10.23947/2949-1835-2024-3-4-74-81>

Original Empirical Research

## “Caking” Process in Green Cement Composites under the Impact of Environment

Alexander K. Khalyushev , Elena A. Kolesnichenko 

Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

✉ [khaljushev@mail.ru](mailto:khaljushev@mail.ru)

**Introduction.** The problems of resource and energy saving during production of cements and concretes on their basis are of great importance in the world. An important trend in solving these problems is the development of green cements, which contain various mineral additives of natural and anthropogenic origin. The advantages of the green cements compared to the clinker-based cements are revealed from both the environmental point of view — reduction of carbon dioxide emissions into the atmosphere, use of the industrial by-products, and the technical point of view — improvement of the technological properties of concrete mixes, improvement of the physical, mechanical and operational properties of concretes. At the same time, replacement of the clinker component in Portland cement by the mineral components leads to the change of the physical and mechanical properties of cement, including that taking place during the “caking” process in conditions of interaction with the environment. The research presented in the paper aims at studying the effect of long-term storage of plain cements and green cement composites in conditions of free interaction with the environment on the physical and mechanical properties of the cement stone.

**Materials and Methods.** Various types of cements were used in the experiments. Green cement composites were obtained in the laboratory by intergrinding with the slag and fly-ash respectively. To improve the grinding process and inhibit the sorption process, a grinding intensifying agent was added into the composition of green cement composites. The impact of the environment on the cement sorption process was assessed by measuring indirect parameters: specific surface area, angle of natural repose, bulk density and cement stone compressive strength.

**Results.** The obtained results indicate that the specific surface area of cement samples stored in the open air for 30 days reduces significantly due to the “caking” process, on average by 25% in type I cements, whereas in green cement composites this process is less intense and amounts to 15%. A similar consistent pattern is observed when measuring the angle of repose and bulk density. The decrease in the angle of repose and high values of bulk density for type I cement are related to the active sorption of moisture from the environment, which leads to the formation of hydrate “bridges” upon interaction of particles. Compared to the control samples, the compressive strength in the cement stone samples tested at the age of 28 days of curing decreases on average by 25–30% in type I cements and by a less extent of 15–20% in green cement composites.

**Discussion and Conclusion.** When storing different types of cement in conditions of free interaction with the environment, moisture is sorbed and the hydrate “bridges” are formed on the surface of the particles. This process goes more intensely in type I cement due to the highly active surfaces of its particles, which hydrate faster, resulting in a decrease of cement activity by 30%. At the same time, the green cement composites lose their activity less significantly – by 20%. This consistent pattern can be explained by the less active surfaces of the particles of mineral additives included into the composition, as well as by addition of a grinding intensifying agent into a composition.

**Keywords:** autohesion, angle of natural repose, green cement composites, specific surface area, caking, compressive strength

**Acknowledgements.** The authors would like to thank the editorial office and the reviewers for their attentive attitude to the article and for the comments provided, which enhanced the quality of the article.

**For Citation.** Khalyushev AK, Kolesnichenko EK. “Caking” Process in Green Cement Composites under the Impact of Environment. *Modern Trends in Construction, Urban and Territorial Planning*. 2024;3(3):74–81. <https://doi.org/10.23947/2949-1835-2024-3-4-74-81>

**Введение.** Мировая строительная отрасль сталкивается с растущим давлением, направленным на решение проблем воздействия на окружающую среду традиционного производства цемента, которое несет ответственность за значительные выбросы углекислого газа  $\text{CO}_2$  [1]. Разработка низкоуглеродных материалов на основе цемента имеет решающее значение для достижения цели устойчивого развития в строительной отрасли. Это можно решить прежде всего за счет сокращения выбросов парниковых газов и потребления энергии [2]. Одно из широко принятых направлений включает частичную замену цемента дополнительными минеральными компонентами, такими как гранулированный доменный шлак, который приобрел известность благодаря своим экологическим и экономическим достоинствам [3].

Применение минеральных добавок в цементе снижает выбросы углерода, минимизирует потребление природных ресурсов и снижает производственные затраты, способствуя более широким целям углеродной нейтральности и устойчивому развитию энергосберегающих зеленых технологий при производстве вяжущих веществ.

Зола-унос одновременно со шлаком широко применяется в качестве одной из универсальных минеральных добавок в мировой бетонной промышленности [5]. Зола-унос исторически обеспечивает широкий спектр достоинств для бетонных смесей и бетона, улучшая удобоукладываемость, замедленное тепло при гидратации, повышение механических свойств, долговечность [6–10]. Основным механизмом, с помощью которого зола-унос улучшает бетон, заключается в пуццолановой реакции между гидроксидом кальция ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) и аморфными алюмосиликатами в золе с образованием гидросиликатов кальция (CSH). Между цементом и водой также образуется гелеобразная фаза, называемая гидросиликатом кальция (CSH), но она имеет пористую структуру, и без введения такой пуццолановой добавки гидросиликат кальция становится уязвим для выщелачивания кальция [11, 12].

Процесс формирования структуры и свойств композиционных строительных материалов на основе портландцемента реализуется через межчастичные взаимодействия с образованием структурных агрегатов. Уровень этих взаимодействий зависит от поверхностной активности индивидуальных частиц, расстояния между ними и соотношения размеров взаимодействующих частиц.

Качественным отличием высокодисперсных порошков от грубодисперсных является способность первых образовывать устойчивые разветвленные структуры и агрегаты, что обусловлено аутогезионным межчастичным взаимодействием.

Аутогезия частиц может быть вызвана различными силами: молекулярными, электрическими, магнитными, капиллярными, силами механического зацепления. Ее величина зависит от природы материала частиц, упруго-пластических свойств, размеров, формы, шероховатости частиц, наличия адсорбционных пленок, температуры, влажности, степени сближения частиц.

В свою очередь поверхностная активность твердой фазы определяется распределением и концентрацией локальных участков с нерегулярной структурой, отличающихся повышенной свободной энергией и реакционной способностью. При этом активные центры поверхности, стремясь скомпенсировать ненасыщенные связи, адсорбируют из внешней среды противоионы или полярные молекулы.

Известно, что даже при благоприятных условиях транспортирования и хранения на цемент воздействует  $\text{CO}_2$  и пары воды, содержащиеся в воздухе. При этом в результате адсорбции молекул воды поверхность частиц цемента гидратирует, образуются гидратные соединения и  $\text{CaCO}_3$ , обуславливающие снижение предела прочности при сжатии цементного камня. Этот процесс связан с уменьшением удельной поверхности цемента, снижением удельной концентрации и электрического заряда активных центров различной природы, влияющих на процессы структурообразования в цементной системе (рис. 1).

Целью научно-исследовательской работы является установление влияния длительного хранения многокомпонентных зеленых цементов в условиях свободного обмена с окружающей средой на механические свойства цементного камня.

**Материалы и методы.** При проведении экспериментов применяли различные типы цементов. Был выбран цемент нормированного состава первого типа от производителя ЦЕМ I 42,5 N (ПЦ) и лабораторный ЦЕМ I 42,5 N (ЛЦ). Многокомпонентные зеленые цементы второго типа получали в лаборатории совместным помолом соответственно со шлаком ЦЕМ II/В-III 42,5 (ЛЦДШ) и золой-унос ЦЕМ II/В-З 42,5 (ЛЦДЗ). Для улучшения процесса помола и замедления процесса сорбции в состав многокомпонентных зеленых цементов вводили добавку для интенсификации помола SikaGrind®-200 на основе аминов в количестве 0,03 %. Предварительно перед проведением экспериментов пробы цемента массой 2 кг высушивали при температуре 105–110 °С. Химический состав минеральных добавок представлен следующими основными оксидами: доменный гранулированный шлак ( $\text{SiO}_2$  — 38,14 %;  $\text{CaO}$  — 46,5 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 6,13 % и др.), зола-унос ( $\text{SiO}_2$  — 59,48 %;  $\text{CaO}$  — 3,0 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 22,4 % и др.).

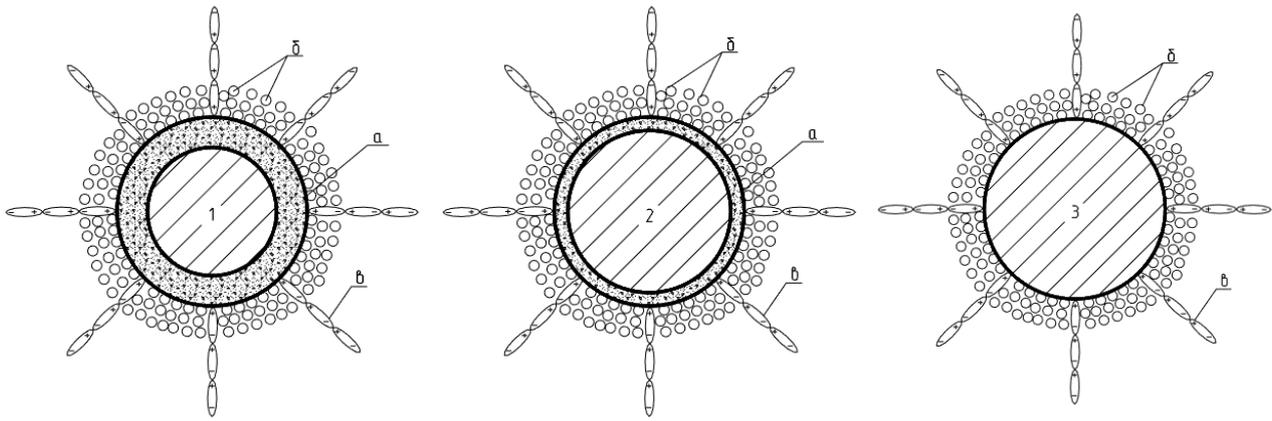


Рис. 1. Влияние окружающей среды на процесс «слеживания» цемента:  
1 — ПЦ, ЛЦ; 2 — ЛЦДШ; 3 — ЛЦДЗ; а —  $\text{CaCO}_3$ ; б —  $\text{CO}_2$ ; в —  $\text{H}_2\text{O}$

Гранулометрический состав цемента оценивали при помощи лазерного анализатора частиц Microsizer-201С. Удельную поверхность определяли методом воздухопроницаемости, который основан на измерении скорости прохождения воздуха через слой материала стандартного объема при помощи прибора ПСХ-10М. Для оценки аутогезии сыпучих материалов применяли ряд косвенных характеристик, в частности угол естественного откоса, который определяется измерением диаметра и высоты конуса, образованного путем насыпания цемента из воронки с определенной высоты (рис. 2 а) или при извлечении шпателя из слоя сыпучего материала (рис. 2 б).

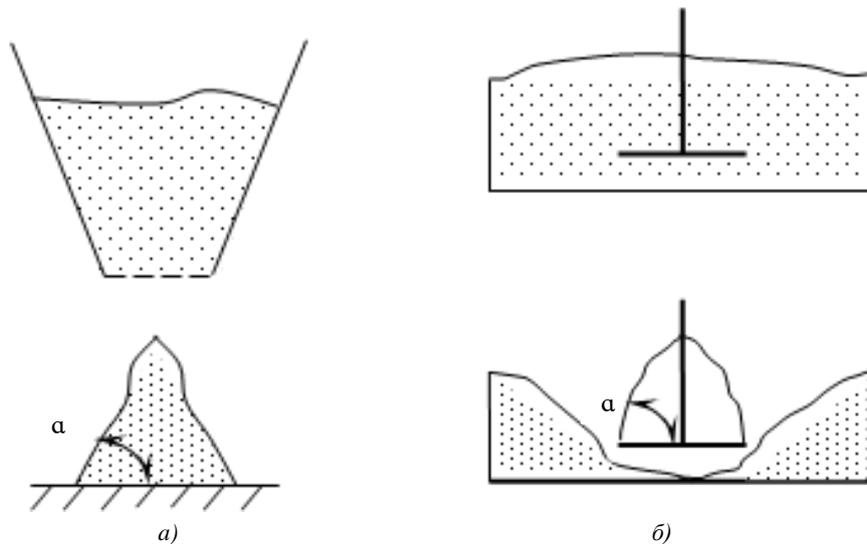


Рис. 2. Косвенные методы определения угла естественного откоса минеральных дисперсных материалов:  
а — метод «воронки»; б — метод «шпателя»

Образовавшийся угол естественного откоса отражает суммарное воздействие сил аутогезии и внутреннего трения на цемент.

Величину насыпной плотности для цемента определяли по стандартной методике.

**Результаты исследования.** Гранулометрический состав цемента, представленный на рис. 3, показывает, что все типы цемента находятся приблизительно в одном диапазоне. Однако у цемента от производителя (ПЦ) наблюдается более тонкий и равномерный гранулометрический состав фракции, изменяющейся в пределах от 10 до 25 мкм, в сравнении с цементами, полученными в лаборатории.

Основная доля частиц для цемента, приготовленного в лаборатории, приходится на частицы со средним размером зерен от 20 до 25 мкм. При этом увеличенное содержание фракции от 0 до 5 мкм соответствует двум типам цемента (ЛЦ, ЛЦДШ). Наличие мелких фракций может привести к более значительному падению прочности из-за их увеличенной сорбции влаги с образованием гидратных «мостиков» на границе раздела фаз.

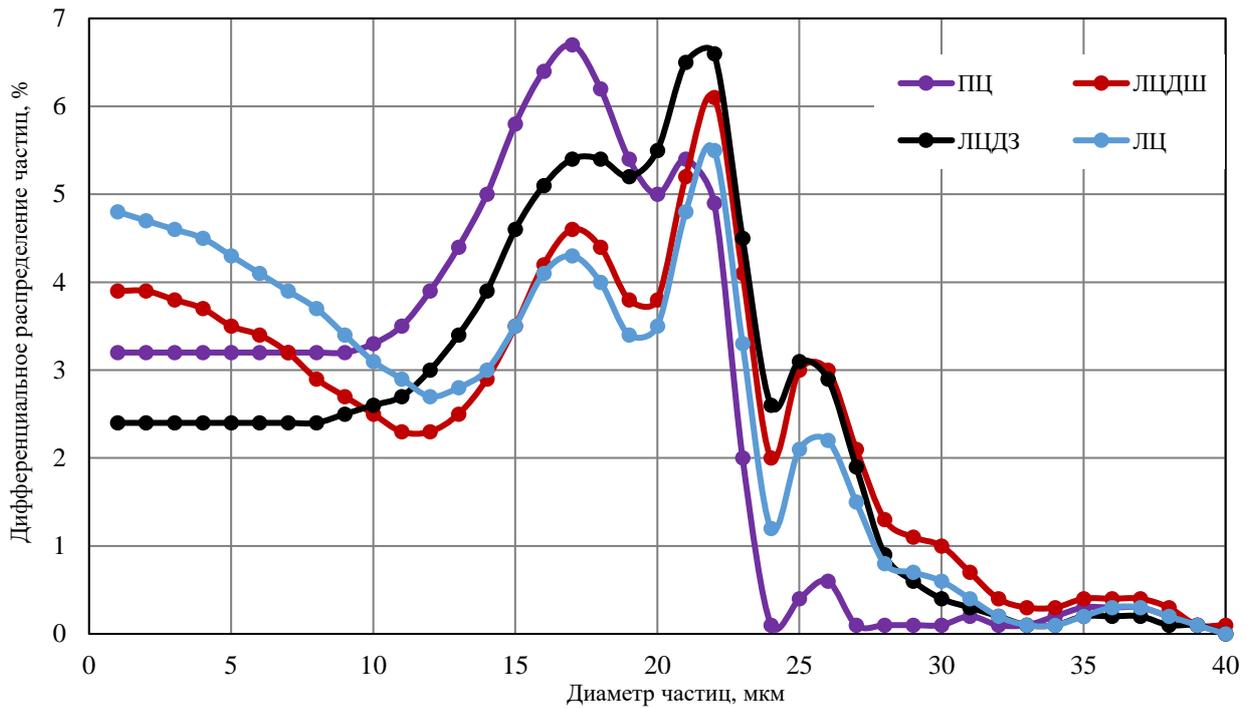


Рис. 3. Гранулометрический состав различных типов цемента

Результаты, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что при хранении цемента со свободным доступом окружающей среды удельная поверхность вследствие процесса «слеживания» значительно снижается для цемента первого типа (ПЦ, ЛЦ) в среднем на 25 %.

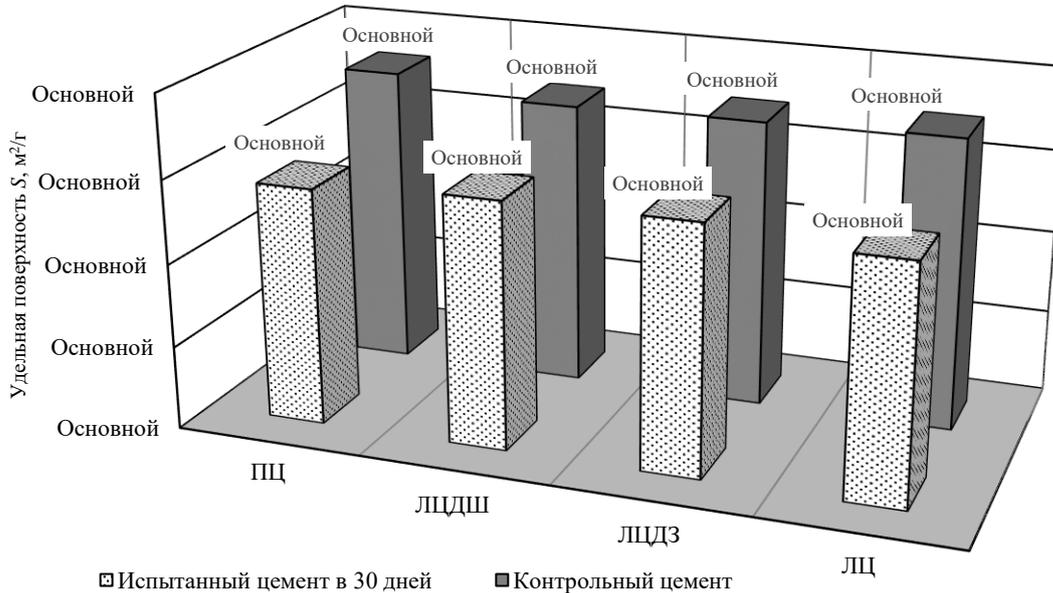


Рис. 4. Результаты определения удельной поверхности цемента

В то же время для многокомпонентных зеленых цемента этот процесс происходит менее интенсивно и составляет 15 %. Вероятно, этот процесс объясняется с позиций перераспределения баланса аутогезионного взаимодействия частиц в результате ослабления капиллярных сил притяжения, а также вследствие экранирования активных центров поверхности зерен многокомпонентных зеленых цемента при их взаимодействии с окружающей средой.

Результаты измерения показателей угла естественного откоса и насыпной плотности для всех типов цемента, хранившихся в течение 30 дней, по сравнению с контрольными образцами представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

## Результаты измерений величины аутогезии

Вид цемента	Угол естественного откоса $\alpha$ , град			
	Метод			
	«шпателя»		«воронки»	
	Контрольный цемент	Испытываемый цемент в течение 30 дней	Контрольный цемент	Испытываемый цемент в течение 30 дней
ПЦ	48,2	40,2	50,4	40,7
ЛЦДШ	47,5	44,0	51,4	45,9
ЛЦДЗ	46,7	41,8	52,3	45,2
ЛЦ	48,6	41,7	49,9	41,6

Таблица 2

## Результаты определения насыпной плотности

Вид цемента	Насыпная плотность, $\rho_n$ , кг/м <sup>3</sup>	
	Контрольный цемент	Испытываемый цемент в 30 дней
ПЦ	1340	1365
ЛЦДШ	1350	1360
ЛЦДЗ	1345	1255
ЛЦ	1355	1375

Установлено, что максимальное падение значения угла естественного откоса наблюдается для первого типа цементов (ПЦ, ЛЦ) и составляет от 7 до 9,5°. В то же время для многокомпонентных зеленых цементов (ЛЦДШ, ЛЦДЗ) эта величина значительно ниже и составляет от 3,5 до 7,1°. Относительно небольшие изменения угла естественного откоса объясняются еще и тем, что согласно классификации сыпучих материалов по аутогезии цемент относится к группе сильно слипающихся порошков с величиной разрывной прочности > 600 Па. Уменьшение угла естественного откоса и более высокие значения насыпной плотности связаны с адсорбцией молекул воды из окружающей среды, что приводит к изменению баланса сил, возникающих при взаимном контакте частиц.

Таким образом, отмеченная выше закономерность является следствием того, что поверхность частиц цемента гидратирует, образуются гидратные соединения и  $\text{CaCO}_3$ , обуславливающие снижение предела прочности при сжатии цементного камня. Сравнение предела прочности при сжатии цементного камня представлено на рис. 5.

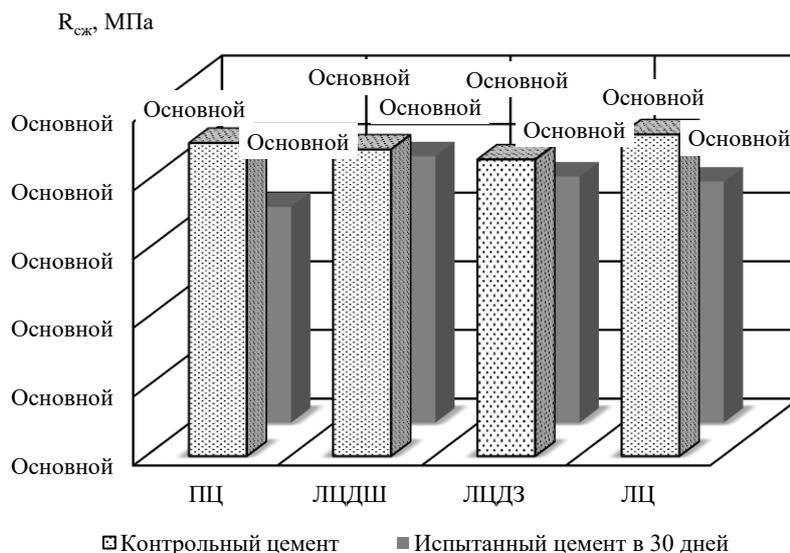


Рис. 5. Результаты определения удельной поверхности цементов

Результатом проявления процесса «слеживания», протекающего при взаимодействии поверхности дисперсных частиц с окружающей средой, стало снижение активности для всех образцов цемента, испытанных в возрасте 28 суток твердения. Установлено, что данный процесс отражается на снижении предела прочности при сжатии

по сравнению с контрольными образцами в среднем на 25–30 % для цементов первого типа, и в меньшей степени на 15–20 % это наблюдается для многокомпонентных зеленых цементов, хранившихся на открытом воздухе в течение 30 дней.

**Обсуждение и заключение.** Разработка составов многокомпонентных зеленых цементов с добавкой интенсификатора помола, позволяет снизить интенсивность падения активности цемента даже при его хранении в условиях свободного обмена с окружающей средой. Полученные результаты механических испытаний подтверждают выдвинутые предположения, что процесс «слеживания» происходит более интенсивно для цементов первого типа, что в конечном итоге значительно отражается на снижении его активности и приводит к потере его класса по сравнению с многокомпонентными зелеными цементами.

#### Список литературы / References

1. He Z, Zhu X, Wang J, Mu Mulan, Wang Yuli. Comparison of CO<sub>2</sub> Emissions from OPC and Recycled Cement Production. *Construction and Building Materials*. 2019;211:965–973. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.289>
2. Liu X, Hou P, Chen H. Effects of Nanosilica on the Hydration and Hardening Properties of Slag Cement. *Construction and Building Materials*. 2021;282:122705. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122705>
3. Bougara A, Lynsdale C, Milestone NB. The Influence of Slag Properties, Mix Parameters and Curing Temperature on Hydration and Strength Development of Slag/Cement Blends. *Construction and Building Materials*. 2018;187:339–347. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.166>
4. Zhenhai Xu, Zhaoheng Guo, Yasong Zhao, Shujun Li, Xu Luo, Gaofeng Chen et al. Hydration of Blended Cement with High-Volume Slag and Nano-Silica. *Journal of Building Engineering*. 2023;64:105657. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.105657>
5. Juenger MCG, Snellings R, Bernal SA. Supplementary Cementitious Materials: New Sources, Characterization, and Performance Insights. *Cement and Concrete Research*. 2019;122:257–273. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.05.008>
6. Kurtis KE. Innovations in Cement-Based Materials: Addressing Sustainability in Structural and Infrastructure Applications. *MRS Bulletin*. 2015;40:1102–1109. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.279>
7. Thomas M. *Optimizing the Use of Fly Ash in Concrete*. 2007. URL: [https://www.researchgate.net/publication/236509473\\_Optimizing\\_the\\_use\\_of\\_fly\\_ash\\_in\\_concrete](https://www.researchgate.net/publication/236509473_Optimizing_the_use_of_fly_ash_in_concrete) (accessed: 10.09.2024).
8. Wang D, Zhou X, Meng Y, Chen Z. Durability of Concrete Containing Fly Ash and Silica Fume Against Combined Freezing-Thawing and Sulfate Attack. *Construction and Building Materials*. 2017;147:398–406. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.04.172>
9. Jin Q, Li VC. Development of Lightweight Engineered Cementitious Composite for Durability Enhancement of Tall Concrete Wind Towers. *Cement and Concrete Composites*. 2019;96:87–94. <https://doi.org/10.1016/j.cemcomcomp.2018.11.016>
10. Jin Q, Li VC. Structural and Durability Assessment of ECC/Concrete Dual-layer System for Tall Wind Turbine Towers. *Engineering Structures*. 2019;196:109338. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2019.109338>
11. Shen X, Feng P, Zhang Qi, Lu J, Liu X, Ma Y, et al. Toward the Formation Mechanism of Synthetic Calcium Silicate Hydrate (CSH)-pH and Kinetic Considerations. *Cement and Concrete Research*. 2023;172:107248. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107248>
12. Yan Y, Bernard E, Miron GD, Rentsch D, Ma B, Scrivener K, et al. Kinetics of Al Uptake in Synthetic Calcium Silicate Hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research*. 2023;172:107250. <http://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107250>

#### Об авторах:

**Александр Каюмович Халюшев**, доцент кафедры технологического инжиниринга и экспертизы в строительной индустрии Донского государственного технического университета (344003, Российская Федерация, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат технических наук, доцент, [ORCID](https://orcid.org/0009-0001-9010-1000), [khaljushev@mail.ru](mailto:khaljushev@mail.ru)

**Елена Андреевна Колесниченко**, студентка дорожно-транспортного факультета, кафедры экономики природопользования и кадастра Донского государственного технического университета (344003, Российская Федерация, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), [ORCID](https://orcid.org/0009-0001-9010-1000), [vaisalena57@gmail.com](mailto:vaisalena57@gmail.com)

#### Заявленный вклад авторов:

**А.К. Халюшев:** научное руководство, формирование основной концепции, цели и задачи исследования, проведение расчетов, подготовка текста, анализ результатов исследований формирование выводов;

**Е.А. Колесниченко:** оформление рисунков, доработка текста, корректировка выводов.

**Конфликт интересов:** авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи**

**About the Authors:**

**Alexander K. Khalyushev**, Cand.Sci. (Engineering), Associate Professor of the Technological Engineering and Expertise in the Construction Industry Department, Don State Technical University (1, Gagarin Sq., Rostov-on-Don, 344003, Russian Federation), [ORCID](#), [khaljushev@mail.ru](mailto:khaljushev@mail.ru)

**Elena A. Kolesnichenko**, Student of the Road Transport Faculty, the Environmental Economics and Cadastre Department, Don State Technical University (1, Gagarin Sq., Rostov-on-Don, 344003, Russian Federation), [ORCID](#), [vaisalena57@gmail.com](mailto:vaisalena57@gmail.com)

**Claimed Contributorship:**

**AK Khalyushev:** scientific supervision, formulating the main concept, aim and objectives of the research, making calculations, preparing the text, analysing the research results, formulating the conclusions.

**EA Kolesnichenko:** design of drawings, refining the text, correcting the conclusions.

**Conflict of Interest Statement:** the authors declare no conflict of interest.

**All authors have read and approved the final manuscript.**

Поступила в редакцию/ Received 22.11.2024

Поступила после рецензирования/ Revised 05.12.2024

Принята к публикации/ Accepted 10.12.2024