

Приведені результати експериментальних досліджень по оперативному управлінню властивостями цементобетонів при їх виробництві на основі трьох способів: оцінки активності цементів; ультрадисперсних наномодифікаторів; ультразвукової обробки води перед її змішенням з цементом

Ключові слова: оперативне управління, цементобетони, наномодифікатори, ультразвукова обробка води

Приведены результаты экспериментальных исследований по оперативному управлению свойствами цементобетонів при их производстве на основе трёх способов: оценки активности цементов; ультрадисперсных наномодификаторов; ультразвуковой обработки воды перед ее смешением с цементом

Ключевые слова: оперативное управление, цементобетоны, наномодификаторы, ультразвуковая обработка воды

The results of experimental researches are resulted on an operative management properties of cementobetonov at their production on the basis of three methods: estimations of activity of cementov; ul'tradispersnykh nanomodifikatorov; ultrasonic treatment of water before its mixing with cement

Keywords: operative management, tsementobetony, nanomodifiers, ultrasonic treatment of water

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПЕРАТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ ЦЕМЕНТОБЕТОНОВ

А. Д. Тевяшев

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой

Кафедра прикладной математики
Харьковский национальный университет
радиоэлектроники
пр. Ленина, 14, г. Харьков, Украина, 61166
Контактный тел.: (057) 702-14-36
E-mail: tevjshev@kture.kharkov.ua

Е. С. Шитиков

Кандидат химических наук
ООО «Полигран»
г. Москва, Россия
Контактный тел.: (007-495) 357-78-43
E-mail: esh_45@mail.ru

1. Введение

Современное направление развития технологических процессов предполагает снижение антропогенного воздействия на окружающую среду, переход на эко- энерго- ресурсо- сберегающие технологии, в том числе и в производстве строительных материалов. В технической и патентной литературе, в интернете в большом количестве стали появляться и вновь разработанные и возрожденные прежние предложения, например, по производству «безобжигового» цемента, кирпичей из «силикальцита» или «из барханного песка и морской воды», по все большему применению гранулированных и измельченных доменных шлаков, золы-уноса теплоэлектростанций и т.д., в той или иной степени претендующие на технологии нануровня. Однако массовое гражданское и транспортное строительство и в настоящее время, и в будущем еще долго будет по-прежнему основываться на бетонах с портландцементом в качестве вяжущего вещества. Поэтому проблема оперативного управления свойствами цементобетонів, является чрезвычайно актуальными.

Как известно, к основным свойствам цементобетонів относятся:

- прочность при сжатии (и при изгибе);
- водонепроницаемость;
- морозостойкость;
- усадка и ползучесть.

Эти свойства прямо или опосредовано зависят от прочности бетонов. А прочность бетонов в свою очередь зависит от целого ряда таких факторов, как:

- - удельный расход цемента ρ , кг/м³ бетона;
- - водоцементное отношение – количество воды затворения бетонной смеси, отнесенное к расходу цемента – V/ρ ;
- - активность цемента, A_c (или R_c), МПа.

Для литых бетонных смесей имеется нижний предел количества цемента в бетоне – 300-320 кг/м³, определяемый необходимостью обеспечения требований по морозостойкости, и верхний предел – $\rho=500-550$ кг/м³, выше которого прочность не растет, а снижается. Внутри этого диапазона и происходит выбор рабочего значения величины ρ для получения заданной проектной марки бетона.

Снижение расхода цемента – одна из самых главных задач проектировщиков, исследователей и технологов в производстве бетонных смесей. Для снижения расхода цемента довольно широко применяются активные добавки – тонкоизмельченные доменные шлаки и зола уноса ТЭС, а для бетонов повышенной прочности – микрокремнезем.

Количество таких добавок пока ограничивается 20% от массы цемента. Поскольку при конкретном производстве бетонных смесей количество цемента и активных добавок априори задано, то для оперативного управления свойствами бетонной смеси и бетона можно использовать два параметра определяющих прочность бетона: водоцементное отношение В/Ц и активность цемента Ац.

1. Анализ существующих способов управления свойствами цементобетонов

Регулирование водоцементного отношения в практике производства бетонных смесей осуществляется введением пластифицирующих добавок. Наиболее распространенными являются добавки на основе технических лигносульфонатов (отхода целлюлозно-бумажных производств) (ЛСТ), суперпластификаторы типа С-3, и в последнее время все шире внедряющиеся (несмотря на высокую стоимость) высокоэффективные поликарбоксилатные гиперпластификаторы. Основные требования к пластифицирующим добавкам включают не только большой водоредуцирующий эффект (то есть снижение расхода воды затворения), но и обеспечение длительной сохраняемости подвижности бетонной смеси во времени, минимальное водоотделение и нерасслаиваемость.

Для выполнения этих требований чаще всего теперь используют смеси (комплексы) добавок, например, С-3 и ЛСТ, смесь, при определенных условиях проявляющая синергетический эффект, заключающийся в том, что сохраняемость подвижности бетонной смеси увеличивается и становится больше, чем при использовании каждого из пластификаторов в отдельности.

Композиция добавки ЛСТ с поликарбоксилатами позволяет получать нераслаивающиеся смеси с малым водоотделением и без усадки (поликарбоксилаты «грешат» именно повышенным водоотделением и усадкой, особенно при больших концентрациях добавки).

Следует заметить, что в практике производства бетонных смесей на бетонно-смесительных участках (БСУ) такого рода регулирование (то есть изменение водоцементного отношения и, реже, количества пластифицирующей добавки или количества заполнителей – песка и щебня) уже используется, но, как правило, только в «аварийном» режиме, по мере поступления сигнала с объекта строительства об изменениях свойств бетонной смеси – выходе за пределы требуемого диапазона по подвижности бетонной смеси.

Информация об изменении подвижности бетонной смеси может поступить через 2-3 часа после приготовления и отгрузки бетонной смеси, а информация об

изменениях в прочности бетона появляется только после испытаний приготовленных образцов бетона через 28 суток твердения (прочности в сроки 3 или 7 суток являются справочными), когда ничего уже нельзя поправить.

Обратимся теперь ко второму фактору, управляющему прочностью бетонов – активности цемента. Именно величина (оценка) активности цемента может с высокой долей вероятности снизить неопределенность в ожидаемой через стандартные 28 суток твердения прочности бетона.

Существуют несколько способов определения (оценки) этой величины:

1. По паспортным данным завода-изготовителя цемента. Здесь имеется несколько «подводных камней»:

а) при длительном промежутке времени от изготовления до поступления на БСУ приведенные в паспорте цифры могут не соответствовать действительности (активность цемента со временем снижается);

б) широкий диапазон допустимых величин активности для одной марки цемента (в частности, в связи с переходом на европейские стандарты), и др.

2. Определение по существующему стандарту, предлагающему приготовление стандартной водоцементно-песчаной смеси и испытание образца бетона через 28 суток хранения в специальных условиях.

3. Использование приборов для экспрессного определения активности.

В строительных лабораториях для этой цели чаще всего пользуются контрактометром КД-07. Однако результаты оценки активности, получаемые с помощью этого прибора, и результаты измерений прочности бетонов не всегда соответствуют друг другу.

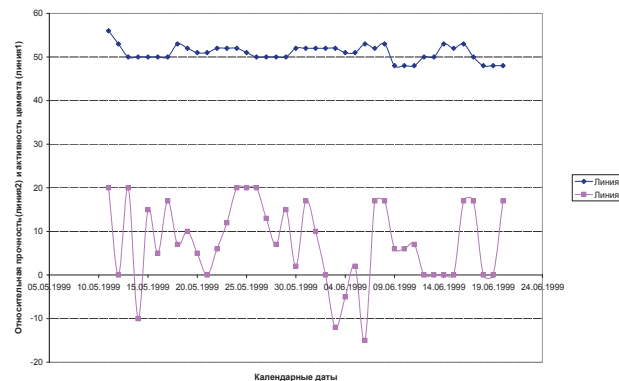


Рис. 1. Изменение относительной прочности бетонов (в % от марочной плотности) и активности цемента по контрактометру (МПа) во времени

На рис. 1 и 2 представлены осредненные статистические данные по величинам прочности бетонов при сжатии (в виде отношений к марочным величинам прочности для бетонов марок от В20 до В45) и по величинам активности поступающих цемента по прибору КД-07 на двух выборках отрезков времени работы одного из бетонных заводов (ОАО «ЖБИ-17 СПЕЦСТРОЙБЕТОН г. Москва).

Нетрудно заметить, что прямой корреляции между этими величинами практически не наблюдается.

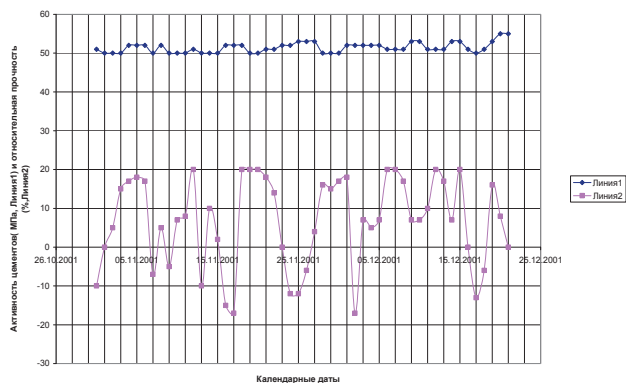


Рис. 2. Изменение величин активности цемента по контрактометру и относительной прочности бетонов при сжатии в ноябре-декабре 2001 года

На рис. 3 представлены результаты определения прочности бетона марки В35 на том же заводе в мае 2008 года и величины активности поступающего цемента (Белгородского, марки ПЦ 500Д0) по контрактометру КД-07.

В те же дни поступления цементов были приготовлены водоцементные смеси при В/Ц=0,40, из которых далее формовались образцы цементобетонов в виде стандартных балочек размером 4x4x16 см. Результаты определения прочностей этих балочек при сжатии также приведены на рис. 3.

Видно, что эти точки по характеру их изменения по времени практически соответствуют заводским данным по прочности бетонов кривой (линия 2), а кривая, соединяющая результаты измерений на контрактометре (линия 1), совершенно им не соответствует.

Поэтому, видимо, прочность образцов заводских бетонных смесей более реально можно оценивать по прочности образцов - балочек, изготовленных из водоцементных смесей в лаборатории, с некоторым поправочным коэффициентом.

Таким образом, на основании результатов, приведенных на рис. 1-3, можно заключить, что данные, получаемые с помощью стандартного прибора – контрактометра КД-07, не могут служить в качестве надежной оценки активности цементов и быть основой для оперативного управления и прогнозирования прочности бетонов.

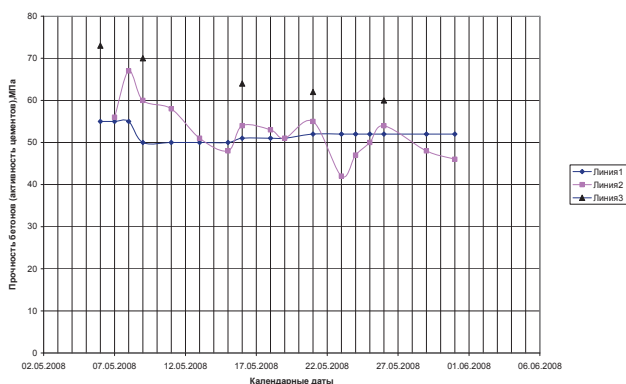


Рис. 3. Изменение прочности бетонов при сжатии и активности цементов по контрактометру (по данным ОАО "Спецстройбетон-ЖБИ-17" в мае 2008 г.)

Обратимся к принципу работы контрактометра. В этом приборе проводится прямое измерение контракции - величины уменьшения во времени абсолютно объема цементного материала (цементного теста «нормальной» густоты).

Измерение производят по истечению не менее 3-х часов – до установления постоянного значения измеряемой величины. А контракция цементного теста происходит вследствие развивающегося в нем процесса гидратации цемента - процесса, возникающего при взаимодействии молекул воды с минералом цементного клинкера на поверхности цементных зерен. Изучению этого самого важного процесса в цепи процессов формирования цементного камня посвящено великое множество работ в течение почти столетия и предложен целый ряд механизмов гидратации – растворный, топомический, твердофазный, конденсационный и др.

В работе [1] было предложено не вдаваться в подробности разных механизмов гидратации, а, учитывая гетерогенность состава цемента и метастабильность образующихся соединений, рассматривать этот процесс в динамике, применяя правило Гиббса для каждого отрезка времени, в котором одно равновесное состояние заменяется серией равновесных состояний, и трактовать процесс гидратации с генетической точки зрения. При этом последовательность хода гидратации представлялась следующей: гидратация всех минералов цементного клинкера начинается одновременно в момент контакта с водой, через некоторое время вокруг зерен цемента образуется гелевый слой новообразований и процесс гидратации замедляется.

Плотность и проницаемость этого слоя для молекул воды в одном направлении (к поверхности зерна) и ионов кальция (и других ионов) – в противоположном направлении, и определяют весь дальнейший ход процесса гидратации. Этот процесс подчиняется диффузионному закону и протекает метасоматически с выносом.

Параллельно идут процессы кристаллизации с выделением тепла, которая меняет вязкость близлежащих пограничных слоев и обеспечивает ритмичность гидратации. Периодически происходит ускорение и замедление диффузии воды к негидратированной поверхности цементных зерен, чем обеспечивается формирование структур внутреннего и наружного ритма.

Одновременно с ростом кристаллов в структурах внешнего ритма и возникновения зародышей в структурах внутреннего ритма, происходит растворение и перекристаллизации кристаллов и их зародышей. Все эти процессы происходят с поглощением или выделением тепла.

Таким образом, опираясь на генетический подход к процессу гидратации, можно с большим основанием предположить, что в этот период в водо-цементной системе происходит генезис всей последующей структуры цементного камня, в конечном итоге проявляющейся в его прочности. И связь между этим генезисом и прочностью следует искать в исследовании тепловых процессов, сопровождающих стадию гидратации цемента в первые несколько часов после смешения цемента с водой.

2. Предлагаемый способ управления свойствами цементобетонов

Для обоснования способа управления свойствами цементобетонов авторами данной работы было проведено ряд исследования тепловых процессов, сопровождающих стадию гидратации цемента.

Для исследования тепловых процессов, сопровождающих стадию гидратации цемента была использована измерительная система, которая включала следующие элементы:

- измерительная ячейка вместимостью 400 см³, теплоизолированная с боковой и нижней сторон;
- датчик температуры – (в наших опытах использовались термометры сопротивления типа ТСП и ТСМ с чувствительностью 0,01-0,04°С);
- цифровой преобразователь;
- регистрирующее устройство (персональный компьютер).

Порция испытуемого цемента в количестве 400 грамм быстро (в течение 8-12с) смешивалась с водой (в опытах без пластифицирующих добавок водоцементное отношение равнялось 0,4), далее помещалась в измерительную ячейку, после чего в водоцементную смесь вставлялся датчик температуры. Величина измеряемой температуры в цементном тесте определялась дискретно (минимальный шаг - 1 сек), и в регистрирующем устройстве формировался массив данных, которые затем обрабатывались по специально разработанной программе, позволявшей:

- определять максимальный пророст температуры в цементном тесте;
- определять периоды колебаний температуры и проводить их систематизацию, например, проводить построение гистограмм распределения, а также определять время начала загустевания водоцементной смеси;
- определять время начала схватывания цементного теста (а в случае необходимости – и конца схватывания).

В опытах с использованием пластифицирующих добавок предварительно проводился подбор водоцементного отношения, которое снижалось до величины, обеспечивающей одинаковую начальную подвижность цементного теста с таковым без добавок (по распылу – с использованием «малого» конуса), Типичный график изменения температуры цементобетона в начальный период гидратации показан на рис. 4.

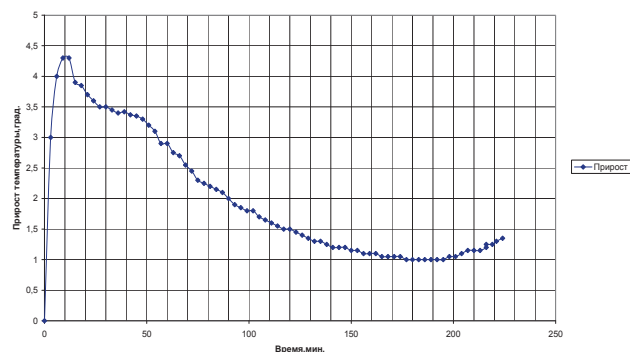


Рис. 4. Изменение температуры образца цементобетона в начальный период гидратации

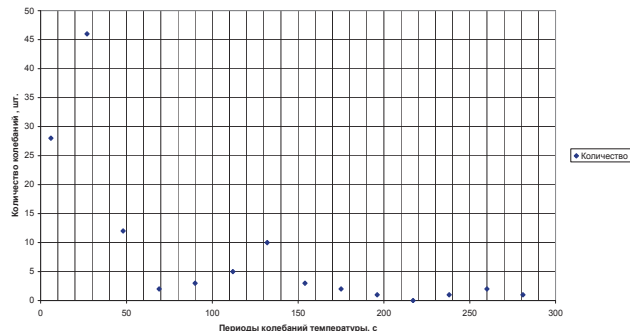


Рис. 5. Гистограмма распределения периодов колебаний температуры в начальный период гидратации в образцах цементобетонов

На рис. 5 представлена типичная гистограмма распределения периодов колебаний температуры за период от начала гидратации до начала схватывания бетонной смеси и достижения в системе установившегося минимума температуры.

Параллельно с проведением опытов по температурным измерениям на тех же образцах цемента (с пластифицирующими добавками и без них) при тех же водоцементных соотношениях приготавливались образцы цементобетонов размером 4x4x16 см, которые затем испытывались на прочность при сжатии и изгибе через 3, 7 и 28 суток твердения (при нормальных стандартных условиях). Получаемые прочностные характеристики и результаты обработки кривых изменения температуры сопоставлялись между собой.

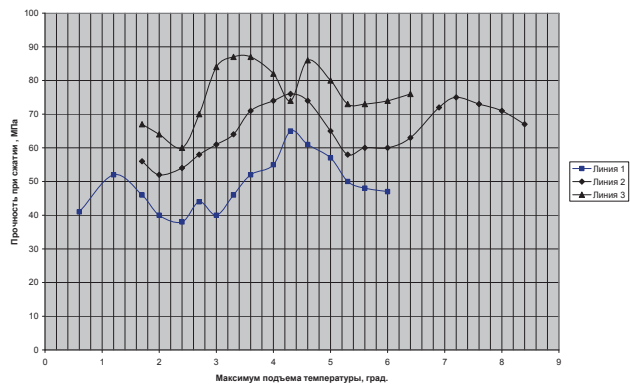


Рис. 6. Зависимость прочности образцов цементобетонов при сжатии в 28-суточном возрасте от величины максимума подъема температуры в образце в начальный период гидратации

На рис. 6 такое сопоставление представлено в виде зависимости осредненных (со средней квадратичной погрешностью менее 10%) величин прочности при сжатии в 28-суточном возрасте цементобетонов:

- без пластифицирующих добавок;
- с пластифицирующей комплексной добавкой «С-3 + ЛСТ»;
- с пластифицирующей добавкой SIKА Visko Crete 5 N и PLASTEK 7/71;
- от величины максимального подъема температуры в цементном тесте.

В течение 6 лет было проведено более 1400 опытов с использованием портландцементов марки ПЦ 500Д0

следующих заводов: Балаклейского, Белгородского, Вольского, Горнозаводского, Донецкого, Мальцовского, Мордовского, Новороссийского, Новоспасского, Себряковского и Спасского.

Из полученных данных следует, что существует функциональная зависимость между прочностью при сжатии и величиной температурного подъема (которая, наверное, может, по мере набора статистики, оказаться несколько отличающейся для каждого вида цемента), и существуют диапазоны величин максимума подъема температуры, отвечающие высокой (для исходных цементов – от 4 до 5°C) и низкой активности (от 2 до 3°C).

Величина максимального подъема температуры в испытываемой системе может быть получена в течение 5-15 минут, а это означает, что оценка активности цемента может быть проведена достаточно оперативно. Используя полученную оценку активности цемента появляется возможность оперативного управления качеством бетона с целью обеспечения его гарантированных свойств. В качестве управляющих параметров можно использовать:

- изменение расхода пластифицирующей добавки;
- изменение типа добавки;
- изменение водоцементного отношения;
- корректировка состава бетонной смеси, включающая изменение в определенных пределах расходов цемента, песка и щебня.

В случае, если этого оказывается недостаточно, может приниматься решение о полном или частичном отказе от принятия данной партии цемента с низкой активностью для производства данного типа бетона.

Анализ гистограмм распределения периодов колебаний температуры и сопоставление получающихся результатов с реальными значениями прочности бетонов или другими их характеристиками представляет собой уже следующий этап управления - уточняющий, но к оперативному управлению прямо не может относиться, поскольку эта информация становится доступной только через 3-4 часа после начала тестирования цемента.

По мнению авторов данной работы, оперативное управление производством бетонных смесей помимо вышеперечисленных мер может (должно) включать и дополнительные управляющие воздействие на активность цемента с целью обеспечения его гарантированных свойств. Как показано в работе [2], весьма эффективным приемом оперативного управления может быть введение в воду затворения перед смешением с цементом ультрадисперсных (нано) частиц в микроколичествах – порядка 0,01%-0,001% от массы цемента. При этом, без изменения состава бетона их прочность существенно повышается – на 20-30%, а при использовании высокоэффективных, но и дорогостоящих поликарбоксилатных гиперпластификаторов – удается снизить их расход на треть.

Далее рассмотрим ещё одну возможность оперативного управления свойствами цементобетонов, направленную на повышения активности цементов путём ультразвукового облучения воды затворения перед ее смешением с цементом.

В проведенной серии экспериментов выполнялось ультразвуковое облучение воды затворения перед ее смешением с цементом (с использованием пьезокерамических излучателей). В первой серии опытов, проводившихся на системе «цемент-вода», и в последующих

сериях вода в неподвижном слое или в движущемся потоке подвергалась в течение определенного времени воздействию ультразвукового поля определенной частоты. Далее облученная вода сразу или через определенный промежуток времени выдержки смешивалась с порцией испытываемого цемента (400 граммов) при В/Ц=0,40, из полученной водоцементной смеси приготавливались образцы цементобетона в виде балочек размером 4x4x16 см, которые подвергались испытаниям на прочность при сжатии (и изгибе) через 3, 7 и 28 суток твердения в нормальных условиях. Частота ультразвукового поля менялась в пределах от 5 до 110 кГц, а уровень удельного количества вводимой в воду энергии регулировался мощностью излучателей (пьезокерамического типа) и временем воздействия. Эксперименты проводились с использованием образцов цементов марки ПЦ 500Д0 Белгородского и Донецкого заводов.

Анализ полученных в ходе выполнения работы результатов показал, что:

- 1) ультразвуковое воздействие на воду перед ее смешением с цементом может не только увеличивать прочность цементобетонных образцов, но и снижать ее;
- 2) оптимальным диапазоном количества вводимой энергии, в котором эффект ультразвукового облучения воды затворения имеет место (в виде повышения прочности образцов цементобетонов), является диапазон удельных величин от 3 до 40 квт·ч на м³ воды.

Следует особо отметить, что положительный эффект ультразвукового воздействия на воду получался тогда, когда временной промежуток от момента окончания облучения до момента смешения с цементом составлял не менее 2 минут, но не более 60 минут. То есть, видимо, в воде при оптимальных условиях ультразвукового воздействия происходят такие изменения структуры, которые, проявляются не сразу, но, сохраняясь в течение некоторого времени (т.н. эффект «памяти» воды), способствуют повышению активности цементов и интенсификации процессов их гидратации. Наличие структурных изменений в воде подтверждается результатами проведенных (с помощью рефрактометра УРЛ-1) измерений оптической плотности воды и водного раствора поликарбоксилатного гиперпластификатора SIKA Visko Crete 5N (при использовании поликарбоксилатных пластификаторов наблюдался наибольший эффект от ультразвукового воздействия), которые приводятся на рис. 7.

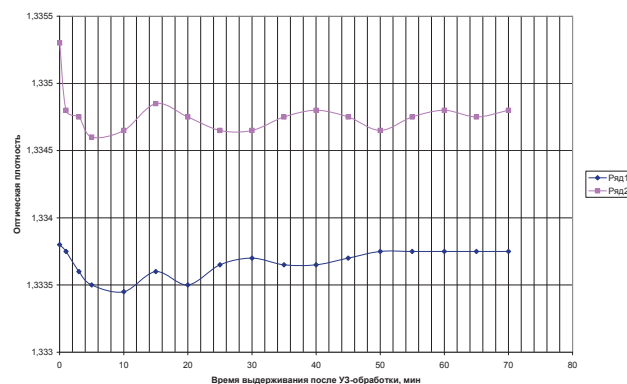


Рис. 7. Зависимость оптической плотности воды и водного раствора поликарбоксилатной пластифицирующей добавки от времени выдерживания после ультразвуковой обработки

Очевиден также затухающий во времени колебательный характер изменения оптической плотности воды и водного раствора после окончания ультразвукового воздействия. В последующих сериях опыты проводились на системах «цемент-песок-вода» (при соотношениях П/Ц=1,5-3,0) и «цемент-песок-щебень-вода» (при соотношениях Ц:П:Щ=1:(1,3-1,8):(1,7-2,2)).

Обобщенные результаты исследований влияния предварительной ультразвуковой обработки воды и водных растворов пластифицирующих добавок представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ п/п	Объект исследований	Повышение прочности при сжатии в ранние сроки твердения (до 7 суток), %	Повышение прочности при сжатии, в сроки 28 суток и выше, %
1.	Цемент-вода (В/Ц=0,40) - без пластифицирующих добавок -с пластифицирующими добавками	20-25	10-25
		40-120	40-100
2.	Цемент-песок-вода (мелкозернистый бетон, В/Ц=0,35-0,50) - без пластифицирующих добавок -с пластифицирующими добавками	20-50	10-30
		35-60	20-40
3.	Цемент-песок-щебень-вода (бетон В/Ц=0,33-0,45, ОК=2-25см) - без пластифицирующих добавок -с пластифицирующими добавками	20-30	10-20
		40-60	30-50

Выводы

1. Оперативное управление свойствами цементобетонных при их производстве – в целях гарантированного обеспечения требуемой проектной прочности бетонов - может быть осуществлено на основе предложенного авторами способа экспресс оценки активности цемента по величине максимума подъема температуры в начальный период гидратации цемента.

2. В качестве управляющих воздействий при оперативном управлении может быть использован ранее предложенный способ введения в воду затворения ультрадисперсных (нано) частиц различных материалов, а также предлагаемый в данной работе способ ультразвуковой обработки воды или водного раствора пластифицирующих добавок перед ее смешением с цементом.

3. Оптимальные условия ультразвуковой обработки воды при частотах от 5 до 110 кГц обеспечиваются при величинах удельной введенной энергии – от 3 до 40 квт-ч/м³. Временной интервал положительного действия ультразвукового облучения воды составляет от 2 до 60 мин с момента окончания облучения.

Литература

- 1.Шпынова Л.Г., Чих В.И., Саницкий М.А., Соболев К.С., Мельник С.К., Физико-химические основы формирования структуры цементного камня. Под ред. д.т.н., проф. Шпыновой Л.Г. г.Львов, изд-во при Львовском ГосУниверситете издательского объединения «Вища школа», 1981, 158 с.
- 2.Тевяшев А.Д., Шитиков Е.С. О возможности управления свойствами цементобетонных с помощью наномодификаторов. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 4/7 (40) 2009 С.35-40.