

УДК 666.971

**ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ТЕПЛОЫДЕЛЕНИЕ
ЦЕМЕНТА И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ**

**INFLUENCE OF MINERAL ADDITIVES ON THE THERMAL EMISSION
OF CEMENT AND ESTIMATION OF EFFICIENCY OF THEIR
APPLICATION**

Бибик М.С. (ОГТ ОАО «МАПИД», г. Минск, Республика Беларусь)

Bibik M.S. (JSC «MAPID», Minsk, the Republic of Belarus)

В статье представлена методика оценки эффективности минеральных добавок, результаты исследования смешанных вяжущих и направления использования коэффициента эффективности добавок в технологии бетона и железобетона.

In article mixed knitting and directions of use of effectiveness ratio of additives the technique of an estimation of efficiency of mineral additives, results of research is presented to technologies of concrete and ferro-concrete.

Введение.

Введение минеральных добавок в цемент – известный технологический прием, позволяющий снизить долю клинкерного цемента, регулировать реологию смесей, обеспечивать рост прочности, плотности, стойкости и долговечности бетона, регулировать экзотермию, линейные и объемные изменения в процессе твердения[1]. Эти эффекты, в частности, достигаются реакциями пуццоланового типа, связывающих гидроксид кальция, формирование дополнительных центров кристаллизации новообразований на дисперсных частицах (подложках) и пр. [1].

Вопросам изучения влияния тонкодисперсных минеральных добавок на структуру и свойства цементосодержащих композиций (цементного теста, бетона, строительного раствора) посвящены многочисленные работы ряда исследователей [1-11]. Результаты исследований в данном направлении позволяют констатировать, что использование данных добавок в бетонах и растворах может обеспечить существенное повышение экономичности и снижение их себестоимости за счет сокращения расхода дефицитного цемента при одновременном улучшении их физико-механических и эксплуатационных характеристик.

Весьма важным условием достижения максимального эффекта от применения данных добавок является правильный выбор вида добавки и ее

дозировки в смешанном вяжущем и учет ряда влияющих факторов (вид и химико-минералогический состав и другие характеристики используемых цемента, водо-вяжущее отношение цементосодержащих композиций и т.п.).

Очевидно, что для реализации данной задачи большое значение имеет достоверная оценка эффективности применения тонкодисперсной минеральной добавки в каждом конкретном случае.

Методика оценки эффективности минеральных добавок.

Конечной фазой всех теоретических разработок является проектирование состава бетона, обеспечивающего заданные характеристики бетона в течение всего срока эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций. В принципе, методика проектирования состава бетона на вяжущем с минеральными добавками мало отличается от традиционной [12]. Отличия заключаются лишь, во-первых, в расчете расхода воды, поскольку в вяжущем, представляющем собой смесь цемента и минеральной добавки, их водопотребность может быть различной, и, во-вторых, в расчете водоцементного отношения, обеспечивающего требуемую прочность бетона на сжатие, так как активность смешанного вяжущего определяется видом и содержанием добавки. Первая задача решается достаточно просто – можно определить нормальную плотность либо смешанного вяжущего, либо каждой составляющей отдельно, что занимает всего лишь несколько десятков минут. Установить же влияние минеральных добавок на структурообразование цементного теста и камня (бетонной смеси и бетона) значительно сложнее.

Без сомнения, для оценки активности минеральных добавок существует ряд методов, в соответствии с которыми она осуществляется либо по степени насыщения известью жидкой фазы, находящейся в контакте с цементом, либо по степени поглощения минеральной добавкой извести из известкового раствора, либо по методу определения прочности на изгиб и сжатие, основанному на оценке активности минеральной добавки к проявлению вяжущих свойств в сочетании с известью и гипсом [2-10,13] и пр.

Среди известных работ, посвященных данному вопросу, можно отметить работы [4,6], в которых наиболее полно раскрыты особенности структурообразования бетона, содержащего минеральные добавки, и предложены критерии оценки их эффективности.

В [4] С.А. Высоцким предложено в качестве показателя эффективности минеральных добавок принимать удельную экономию цемента ($\mathcal{E}_ц$) на единицу прочности бетона эталонного состава, достигаемую при введении единицы массы добавки:

$$\mathcal{E}_ц = \frac{Ц/R - Ц'/R'}{n \cdot Ц/R}, \quad (1)$$

где n – доля минеральной добавки по массе в смешанном вяжущем;

$\text{Ц}, \text{Ц}'$ – расходы цемента в бетонах без добавки и с минеральной добавкой соответственно;

R, R' – значения прочности бетона при сжатии без добавки и с минеральной добавкой соответственно.

Использование показателя « $\text{Э}_\text{ц}$ » позволило разграничить минеральные добавки по свойствам и эффективности применения в бетоне стандартного состава. В зависимости от его величины было предложено разделить минеральные добавки на группы по эффективности: эффективные с $\text{Э}_\text{ц} \geq 0,1$ и неэффективные – с $\text{Э}_\text{ц} < 0,1$.

В работе [6] В.К. Власов предложил оценку эффективности минеральных добавок осуществлять по коэффициенту цементирующей эффективности ($K_{\text{ц,Э}}$) вводимого в фактор прочности бетона и учитывающего вяжущие свойства минеральных добавок. В случае экспериментального определения $K_{\text{ц,Э}}$ определяется по формуле:

$$K_{\text{ц,Э}} = \left(\frac{W_{\text{д}}}{W_{\text{и}}} - 1 \right) \cdot \text{Ц/МД}, \quad (2)$$

где $W_{\text{д}}, W_{\text{и}}$ – водоцементное отношение бетона с минеральной добавкой и исходного состава бетона, имеющих равную прочность.

Отношение Ц/МД принимают равным оптимальному, если оно известно, в противном случае для природных добавок осадочного происхождения рекомендуется принять $\text{Ц/МД}=4$, а для природных добавок вулканического происхождения и искусственных добавок (молотые песок, шлак, формовочная земля и т.п.) $\text{Ц/МД}=1,5$.

Следует отметить, что при определенных достоинствах вышеприведенных методов и критериев оценки эффективности минеральных добавок, они довольно трудоемки, сопряжены с необходимостью выполнения специальной подготовки используемых материалов, применения различных химреактивов и недостаточно оперативны: например, их оценка, выполняемая по фактору прочности, осуществляется только после достижения бетоном проектной марки.

Таким образом, используемые в настоящее время методики (описанные и иные) достаточно трудоемки, длительны по выполнению, требуют специального оборудования либо дорогостоящи. И это потребовало разработки простой, не требующей дефицитного оборудования методики, при этом достаточно достоверной.

В основу разрабатываемой методики был положен термокинетический подход со сравнительной оценкой величины тепловыделения цемента в бетоне с минеральными добавками и в бетоне без минеральных добавок. Для проведения подобной сравнительной оценки была использована разработанная авторами экспериментальная установка (своеобразный упрощенный калориметр), отличный от классических калориметров [1, 11, 13],

который, в силу своей простоты, может быть взят на вооружение любой заводской лабораторией [14,15].

Принцип проведения испытаний примерно аналогичен определению теплоты гидратации цемента термосным методом, однако от классической установки остается только лишь принцип – измерение кинетики изменения температуры, вначале обычно возрастающей, а затем плавно снижающейся.

Вначале приготавливают цементное тесто на цемента с водоцементным отношением, соответствующим нормальной густоте цемента. Параллельно приготавливают и цементное тесто на вяжущем, содержащем цемент и минеральную добавку в количестве, соответствующем предполагаемой максимальной доле от массы цемента с водоцементным отношением, соответствующим нормальной густоте цемента. Цементное тесто на цемента и на вяжущем помещают в пластмассовые цилиндрические формы, толщиной 1,0...1,5 мм, диаметром (d_{ϕ}) и высотой (h_{ϕ}) 70 мм, объемом (V_{ϕ}) около 270 см³ (рис. 1).

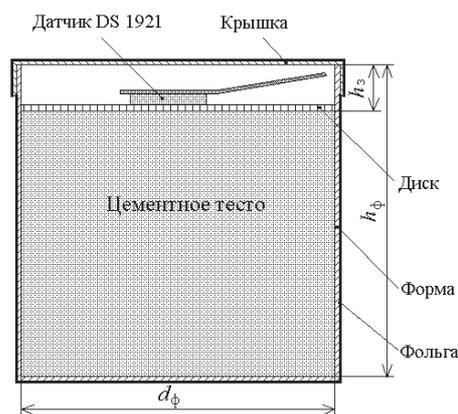


Рис. 1. Схема формы для исследования кинетики изменения температуры цементного теста

Для сохранения теплоты все внешние поверхности форм покрыты слоем самоклеящейся алюминиевой фольги, а внутренние предварительно смазывают консистентным антиадгезионным составом (вазелин, солидол и пр.). Цементное тесто в зависимости от начальной консистенции уплотняют по методике, аналогичной применяемой при определении нормальной густоты цементного теста. Объем цементного теста должен быть таким, чтобы его верхняя грань (зазор) не доходила до верха формы на 8...10 мм (h_3). По разности массы формы с цементным тестом и пустой рассчитывают массу цементного теста (m_T), а затем массу вяжущего в форме:

$$\rho_{\text{ц}} = \frac{V_{\text{ф}} \cdot \left(1 - \frac{h_3}{h_{\text{ф}}}\right)}{\frac{1}{\rho_{\text{ц}}} + \frac{\left(\frac{B}{\rho_{\text{ц}}}\right)_{\text{т}}}{\rho_{\text{ц}}}} \cdot 10^{-3}, \text{ (г)} \quad (3)$$

где $\rho_{\text{ц}}$, $\rho_{\text{в}}$ – плотность цемента, воды соответственно, кг/м³;

$\left(\frac{B}{\rho_{\text{ц}}}\right)_{\text{т}}$ – водоцементное отношение цементного теста, соответствующее

нормальной густоте цемента.

На верхнюю поверхность уплотненного цементного теста укладывают жесткий диск, выполненный из пластмассы толщиной 1,0...1,5 мм, нижняя поверхность которого покрыта консистентным антиадгезионным составом. На верхнюю поверхность диска устанавливают датчик, (предварительно уложенный в резиновый чехол во избежание возможного контакта с цементным тестом или водой) для непрерывной регистрации времени испытания и температуры цементного теста (беспроводные электронные измерители-регистраторы DS 1921 системы температурного мониторинга «Термохрон»). Каждую форму накрывают крышкой и устанавливают в отдельное гнездо основания установки (рис. 2). Испытания проводят в течение 24 часов, поддерживая температуру в помещении в пределах 20 ± 2 °С.

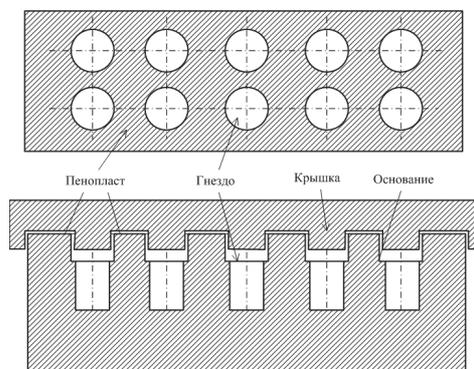


Рис. 2. Схема установки для регистрации кинетики изменения температуры цементного теста

По окончании испытаний, крышку снимают с основания установки, цилиндрические образцы цементного камня извлекают из форм.

По показаниям датчиков строят график зависимости температуры цементного теста от времени испытаний (рис. 3).

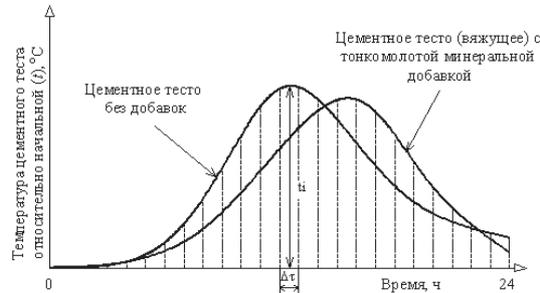


Рис 3. Кинетика изменения температуры цементного теста

Продолжительность так называемого «индукционного периода» оценивают как время изменения температуры цементного теста от начальной до $5..7\text{ }^{\circ}\text{C}$, то есть до начала активных гидратационных процессов.

Далее весь период твердения (24 ч) разбивают на m равных периодов примерно по 1 ч ($\Delta\tau$) и для каждого i -того периода рассчитывают градусочасы (gh_i), как произведение средней температуры ($t_{срi}$) на продолжительность периода:

$$gh_i = \frac{t_i + t_{i-1}}{2} \cdot \Delta\tau = t_{срi} \cdot \Delta\tau, \text{ (}^{\circ}\text{C}\cdot\text{ч)}. \quad (4)$$

Далее рассчитывают интегральную температурную характеристику цементного теста (ψ_i), как сумму градусочасов для данного и предыдущих периодов:

$$\psi_i = gh_0 + gh_1 + \dots + gh_{i-1} + gh_i, \text{ (}^{\circ}\text{C}\cdot\text{ч)}. \quad (5)$$

Затем для продолжительности твердения 24 часа рассчитывают удельное тепловыделение цемента и вяжущего (рис. 4):

$$q_{24} = \frac{3300}{\Pi} \cdot f_{ц} \cdot \sqrt{\left(\frac{B}{\Pi}\right)_{\tau}} \cdot (1 - e^{-k_q \cdot \psi_{\tau}}), \text{ (кДж/кг)}, \quad (6)$$

где $f_{ц}$ – активность цемента, МПа;

k_q – коэффициент, зависящий от вида цемента (для портландцемента ОАО «Красносельскстройматериалы» может быть принят равным 1), д.ед.



Рис 4. Кинетика изменения удельного тепловыделения цемента и вяжущего

Полученные величины удельного тепловыделения цемента и смешанного вяжущего в возрасте 24 часа твердения служат в дальнейшем для оценки эффективности минеральных добавок:

$$k_{\text{Эд}} = 1 - \left(1 - k_{\text{д}} \cdot \frac{q_{\text{В}}^{24}}{q_{\text{Ц}}^{24}} \right) \cdot D^{k_{\text{д}} \cdot \frac{q_{\text{В}}^{24}}{q_{\text{Ц}}^{24}} + 1} \quad (\text{отн. ед}), \quad (7)$$

- где $k_{\text{д}}$ – коэффициент эффективности тонкомолотой добавки, отн. ед.;
- $q_{\text{В}}^{24}$ – удельное тепловыделение вяжущего с тонкомолотой минеральной добавкой через 24 часа твердения в кДж на 1 кг вяжущего;
- $q_{\text{Ц}}^{24}$ – удельное тепловыделение цемента через 24 часа твердения в кДж на 1 кг цемента;
- $k_{\text{д}}$ – коэффициент, учитывающий влияние вида тонкомолотой минеральной добавки;
- D – содержание тонкомолотой минеральной добавки, доля от массы цемента.

Графическое представление зависимости (7) показано на рис. 5.

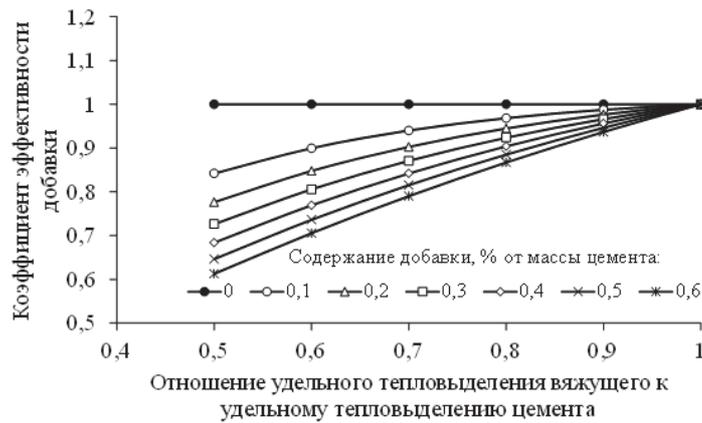


Рис. 5. Зависимость коэффициента эффективности минеральной добавки от соотношения удельного тепловыделения смешанного вяжущего и цемента

Прочность бетона в проектном возрасте может быть рассчитана по любым известным формулам, но в которых влияющим фактором предлагается брать не активность цемента, а произведение активности цемента на коэффициент эффективности минеральной добавки, рассчитанный по (7). Тогда, например, расчет прочности бетона по широко используемой формуле НИИЖБ будет выглядеть не как

$$f_B = \frac{0,23 \cdot f_{ц} + 10}{\left(\frac{В}{Ц}\right)_B} - 8, \text{ а как } f_B = \frac{0,23 \cdot k_{эд} \cdot f_{ц} + 10}{\left(\frac{В}{Ц}\right)_B} - 8 \text{ МПа}, \quad (8)$$

где f_B – прочность бетона, МПа;

$f_{ц}$ – активность цемента, МПа;

$\left(\frac{В}{Ц}\right)_B$ – водоцементное отношение бетонной смеси.

Влияние минеральных добавок на кинетику тепловыделения вяжущего

Эксперименты по исследованию вида и содержания минеральных добавок (15 и 30 % от массы цемента) на тепловыделение цемента выполняли на цементном тесте нормальной густоты. В качестве смешанного вяжущего были использованы портландцемент ПЦ 500-Д20 производства Белорусского цементного завода и добавки сланцевой золы (индекс «З») и молотого кварцевого песка (индекс «П»).

Автором в течение ряда лет проводятся комплексные исследования, направленные на утилизацию и вовлечение в хозяйственный оборот отходов бетона и некондиционного железобетона. При этом рассматривается вариант безотходной технологии, т.е. полного использования продуктов их переработки – получения рециклированных заполнителей для бетона и минеральной добавки из молотой мелкой фракции дробленых отходов бетона. В связи с этим возник вопрос об изучении влияния и молотого отхода бетона (индекс «МОБ») на кинетику тепловыделения цемента. Удельная поверхность песка и молотых отходов бетона соответствовала тонкости помола цемента. В результате обработки полученных кривых изменения температуры цементного теста в процессе твердения получены обобщающие данные, часть которых представлена на рис. 6...8.

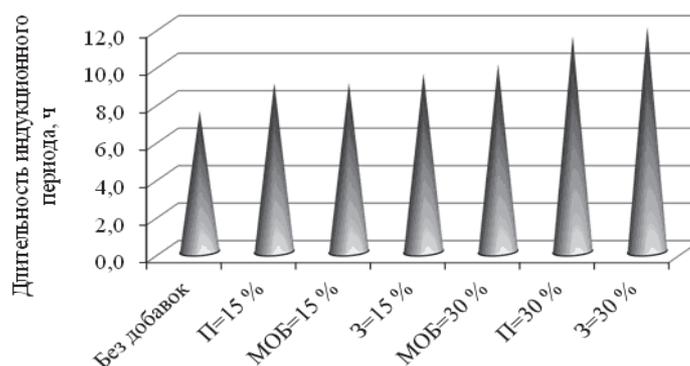


Рис. 6. Зависимость продолжительности индукционного периода от вида и дозировки минеральной добавки

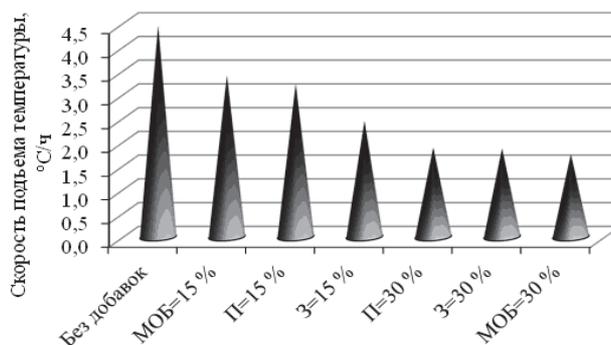


Рис. 7. Зависимость скорости подъема температуры цементного теста от вида и дозировки минеральной добавки

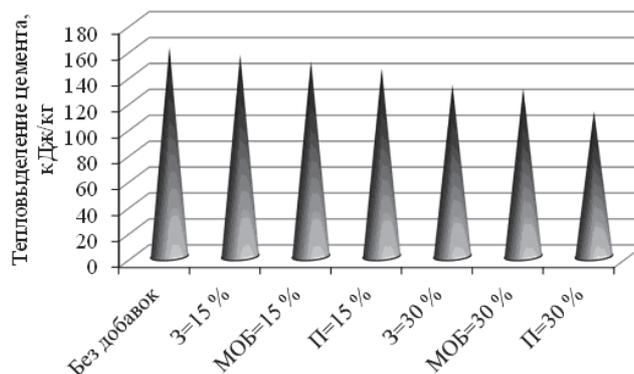


Рис. 8. Зависимость удельного тепловыделения цемента от вида и дозировки минеральной добавки

В соответствии с полученными данными можно отметить, что при введении всех исследуемых минеральных добавок продолжительность индукционного периода увеличивается. А это неизбежно должно повлечь за собой и увеличение длительности предварительной выдержки изделий при тепловлажностной обработке бетона. В свою очередь, скорость подъема температуры твердеющего цементного теста (цементного камня) с минеральными добавками меньше, чем без добавок. И, естественно, продолжительность периода подъема температуры при тепловой обработке бетона должна быть выше, чем при использовании цемента без добавок. К сожалению, корректировка традиционного режима тепловлажностной обработки в соответствии с видом и количеством вводимых минеральных добавок инженерами-технологами если и производится, то либо интуитивно, либо после проведения достаточно сложных экспериментов. Предлагаемая

методика оценки эффективности минеральных добавок позволяет исключить интуитивную составляющую из процесса оптимизации режима тепловлажностной обработки бетона.

Заключение:

- разработана экспресс-методика оценки эффективности минеральных добавок, основанная на анализе кривых изменения температуры цементного теста;

- показана возможность корректировки традиционного режима тепловлажностной обработки бетона по изменению продолжительности индукционного периода и скорости подъема температуры твердеющего цементного теста на смешанном вяжущем в сравнении с тестом на цементе;

- предложено расчет прочности бетона в проектном возрасте производить с учетом коэффициента эффективности минеральных добавок.

1. Ушеров-Маршак О.В. Современный бетон и его технологии / О.В. Ушеров-Маршак // Бетон и железобетон. – № 20. – С.23–26. 2. Власов, В.К. Механизм повышения прочности при введении микронаполнителя / В.К. Власов // Бетон и железобетон. – 1988. – №10. – С.9–11. 3. Рамачандран, В.С. Добавки в бетон: справочное пособие / В.С. Рама-чандран [и др.]; под.ред.В.С. Рамачандрана. – М.: Стройиздат, 1988. – С. 168–184. 4. Высоцкий, С.А. Оценка эффективности и классификация минеральных добавок к цементам и бетонам / С.А. Высоцкий [и др.] // Строительные материалы. – 1989. – №10. – С. 9–11. 5. Высоцкий, С.А. Оптимизация состава бетона с дисперсными минераль-ными добавками / С.А. Высоцкий [и др.] // Бетон и железобетон. - 1990. - №2. – С. 7–9. 6. Власов, В.К. Закономерности оптимизации состава бетона с дисперсными минеральными добавками / В.К. Власов // Бетон и железобетон. – 1993. – №4. – С.10–12. 7. Высоцкий, С.А. Минеральные добавки для бетонов / С.А. Высоцкий // Бе-тон и железобетон. - 1994. - №2. – С.7–10. 8. Зоткин, А.Г. Микронаполняющий эффект минеральных добавок в бетоне / А.Г. Зоткин // Бетон и железобетон. – 1994. – №3. – С. 7–9. 9. Демьянова, В.С. Об использовании дисперсных наполнителей в цементных системах / В.С. Демьянова [и др.] // Жилищное строительство. – 1999. – №3. – С.17–18. 10. Бибик, М.С. К вопросу использования молотых продуктов дробления отходов бетона в качестве минеральной добавки в бетонах и растворах / М.С. Бибик // Строительная наука и техника. – 2009. – №4. – С.26–30. 11. Ушеров-Маршак О.В. Калориметрія цементу і бетону: Вибрані праці / Відп. Ред. В.П.Сопов. – Х.: Факт, 2002. – 183 с.: іл. – (Рос. і англ. мовами). 12. Баженов Ю.М. Способы определения состава бетона различных видов. М.: Стройиздат, 1975 – 268 с. 13. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. Учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. – М.: «Высш. школа», 1973. – 504 с. 14. Бибик, М.С. Оценка кинетики твердения цементного камня с использованием термодатчиков системы «Термохрон» / М.С. Бибик, В.В. Бабицкий // Строительная наука и техника. – 2010. – № 4. – С.23–26. 15. Бибик, М.С. Расчетно-экспериментальная методика оптимизации режима тепловлажностной обработки бетона/ М.С. Бибик, В.В. Бабицкий // Строительная наука и техника. – 2012. – № 1. – С. 31–35.