

Р.Я. Лівша, Л.О. Карасьова
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра автомобільних шляхів

ОЦІНКА ЕКЗОТЕРМІЇ НА РАННІЙ СТАДІЇ ТВЕРДНЕННЯ ЦЕМЕНТОБЕТОННОГО ПОКРИТТЯ

© Лівша Р.Я., Карасьова Л.О., 2007

Наведено експериментальні дані з екзотермії цементів на ранній стадії тверднення. Дослідження виконані методом термодинамічного аналізу за допомогою диференціального мікрокалориметра. Отримані дані можуть бути використані для врахування екзотермії під час тверднення цементу і розрахунку температурних полів в бетоні, який твердне, з метою прогнозування термонапруженого стану виробів і конструкцій.

The paper contains experimental data on estimating cement exothermicity at the early stage of hardening. Research is carried out by means of the method of thermodynamic analysis with the help of differential microcalorimeter. The data obtained can be used for the consideration of exothermicity at cement hardening and thermal field calculation in hardening concrete in order to forecast thermostressed state of products and structures.

Постановка проблеми. Роль ранніх стадій тверднення цементів в забезпеченні необхідних властивостей бетонів різного призначення велика. У цей період з найбільшою швидкістю та інтенсивністю відбуваються основні реакції гідратації клінкерних мінералів, формується структура цементного каменю і контактна зона із заповнювачем, розвиваються явища, які супроводжують тверднення, – тепловиділення, контракція, усадження тощо [1, 2, 3].

Усе це зумовлює необхідність поглибленого вивчення процесів тверднення на ранніх стадіях залежно від багатьох рецептурних, технологічних і кліматичних чинників з метою визначення можливостей забезпечення заданих властивостей бетонів.

Аналіз останніх досліджень. Одним із головних наслідків процесів тверднення цементу в бетоні є тепловиділення (екзотермія). Тепловиділення – інтегральний вираз елементарних реакцій: змочування, хімічних реакцій, кристалізації новоутворень тощо.

Для цементів, які тверднуть, тепловиділення має екзотермічний характер. Його прийнято характеризувати двома показниками – швидкістю і повнотою, які залежать від багатьох чинників. Найважливіші з них – хімічний і мінеральний склад цементів, склад бетону, вид і концентрація домішок, які вводяться, масивність виробів і конструкцій, температура довкілля.

На відміну від багатьох інших явищ тепловиділення доволі просто піддається кількісній оцінці, а інформація, яку отримують під час вимірювань, оперативно використовується під час регулювання процесів тверднення, прийняття рецептурно-технологічних рішень.

Дослідження [4] дали змогу встановити, що формування власного термонапруженого стану в бетонних виробках і конструкціях викликане особливостями структуроутворення в матеріалі за наявності температурних впливів.

Час формування температурної кривої нульових напружень може визначатися за часом утворення просторової кристалізаційної структури із гідросилікатів кальцію в шарі з найбільшим відставанням процесу гідратації.

Час утворення просторової кристалізації структури із гідросилікатів кальцію може бути визначений за часом найбільшої інтенсивності тепловиділення цементу за його гідратації.

Взаємозв'язок інтенсивності тепловиділення із структуроутворенням був підтверджений дослідженнями процесів екзотермії цементу в термосному калориметрі ЦНДІБА і виконанням робіт в НДІЗБ [5] за допомогою електронного мікроскопа (рис. 1).

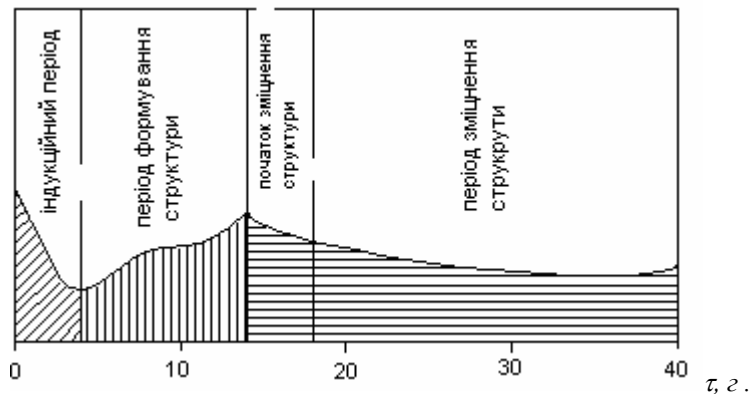


Рис. 1. Взаємозв'язок інтенсивності тепловиділення цементу із структуроутворенням

Розвиток калориметрії цементів, пов'язаний із застосуванням методу диференціальної мікрокалориметрії, дав змогу проводити кількісні дослідження екзотермії на ранніх стадіях тверднення, більшості яких властиві значні швидкості і низький ступінь перетворення речовини [6].

Мета роботи – поглибити уявлення про процеси екзотермії цементів і використати отримані результати для оцінки власного термонапруженого стану бетонних виробів і конструкцій.

Результати досліджень. Експериментальна частина досліджень виконана методом термокінетичного аналізу за допомогою диференціального мікрокалориметра Харківського державного технічного університету будівництва і архітектури [7].

Схему мікрокалориметра показано на рис. 2.

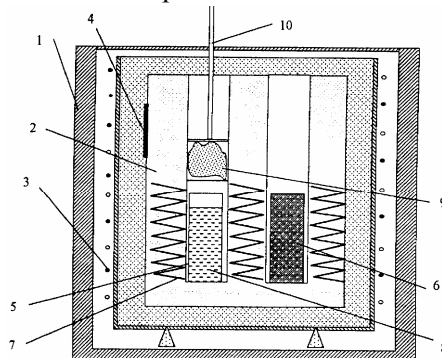


Рис. 2. Схема мікрокалориметра: 1 – термостат; 2 – калориметричний блок; 3 – нагрівач; 4 – термометр; 5 – реакційна ґратка; 6 – еталонна ґратка; 7 – термобатареї; 8 – вода; 9 – цемент; 10 – маніпулятор

Застосування диференціальної мікрокалориметрії для вивчення тепловиділення під час гідратації в'язучих ґрунтується на тому, що усі елементарні акти гідратаційної взаємодії викликають енергетичні зміни в системі в'язуче-вода і супроводжуються виділенням тепла. Калориметричний аналіз дає змогу визначити показники швидкості і повноти тепловиділення під час тверднення, виділяти характерні стадії процесу, оцінювати вплив виду і складу цементу, хімічних домішок, температури тощо.

Диференціальний мікрокалориметр складається із термостата 1, масивного калориметричного блока 2, всередині якого розміщені реакційна 5 і еталонна ґратки, обставлені термобатареями 7. Реакційна ґратка складається з двох ізольованих камер. У першій знаходиться вода змішування 8, в

другий – цемент 9. Стабілізація температури в термостаті забезпечується регулятором за допомогою нагрівача 3 і контролюється платиновим термометром опору 4. При досягненні в калориметрі теплової рівноваги компоненти приводяться в контакт за допомогою маніпулятора 10. Теплові ефекти, які супроводжують гідратацію цементів, фіксуються за допомогою IBM сумісного комп'ютера у вигляді файла обробленої за спеціальними програмами інформації. У цьому випадку як результати подаються залежності $Q f(\tau)$, які фіксувалися упродовж 24–48 год тверднення цементу в калориметрі.

Експерименти проводились за температури 20 і 40 °С при В/Ц = 0,5 на портландцементях М 500 Кам'янець-Подільського, Здолбунівського і Криворізького заводів. Мінеральний склад цементів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Мінеральний склад цементів

Завод	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Кам'янець-Подільський	58,6	15,7	8,1	13,7
Здолбунівський	56,0	20,0	8,0	12,0
Криворізький	50,0	30,0	3,8	16,2

Вміст гіпсу в складі цементів – 5 %. У малогіпсовому здолбунівському цементі 3 % гіпсу замінено сульфатом натрію. Крім того, під час дослідження тепловиділення за гідратації цементу Здолбунівського заводу використовувалась хімічна добавка “Релаксол” [8] за концентрації 1 % від маси цементу по сухій речовині. Основою добавки є техногенний продукт коксохімії – поглинальний розчин “РОП”, до складу якого входять тіосульфат і радонід натрію. За концентрацій, вищих за 0,7 %, добавка має протиморозний ефект.

Використання “Релаксолу” дає змогу отримати високорухливі бетонні суміші з покращаними технологічними властивостями – зручноукладальністю, однорідністю, нерозслоюванням за забезпечення заданої міцності бетону, підвищити міцність бетону на 40–50 %, збільшити морозостійкість на 1–2 марки; зменшити витрату цементу до 20 % за заданої міцності бетону, проводити бетонні роботи в зимових умовах за температури до – 20 °С і регулювати терміни тужавіння цементу.

Незважаючи на загальність характеру залежності, показаної на рис. 3, свідчать про вагомий вплив складу цементів на показники тепловиділення. Так, у міру зменшення вмісту алюмінатної фази в складі клінкерів зменшується інтенсивність взаємодії на ранніх стадіях тверднення. Зменшуються величини першого екзоэффекту цементів: кам'янець-подільський (7,83 кал/г. ч) < здолбунівський (10,16 кал/г. ч) > криворізький (1,93 кал/г. ч).

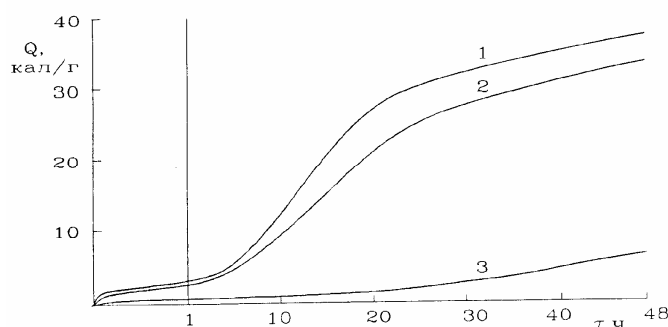


Рис. 3. Теплота гідратації цементів за температури 20 °С:
1 – кам'янець-подільський; 2 – здолбунівський; 3 – криворізький

Вагому роль в процесах гідратації і тепловиділення відіграє основність цементів. Зменшення вмісту C₃S і збільшення C₂S приводить до зменшення інтенсивності і повноти взаємодії. Тривалість індукційного періоду зростає: кам'янець-подільський (4,98 год) < здолбунівський (6,41 год) <

криворізький цемент (31,95 год). Відмічається зниження інтенсивності тепловиділення за максимальної швидкості: кам'янець-подільський (1,78 кал/г. год) < здолбунівський (1,34 кал/г. год) > криворізький цемент (0,25 кал/г. год).

Найактивнішим за показником теплоти гідратації за 24 год є кам'янець-подільський цемент (31 кал/г), пізніше здолбунівський (25 кал/г) і найменш активний криворізький цемент (2 кал/г).

Наведені дані дуже важливі для оцінки величини екзотермії за вибору цементу, призначення складу бетону і режимів їх тверднення, особливо для дорожніх покриттів і конструкцій для гідротехнічного будівництва залежно від кліматичного фактора типу зима-літо.

Результати калориметричного дослідження гідратації здолбунівського рядового і малогіпсового цементів залежно від вмісту гіпсу показано на графіку (рис. 4). Вміст гіпсу в першому – 5 %, в другому він зменшений до 2 % з одночасним введенням 3 % сульфату натрію.

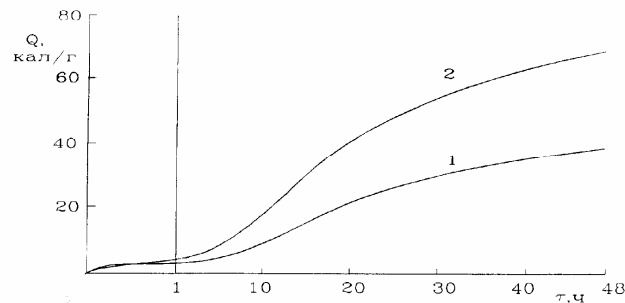


Рис. 4. Вплив вмісту гіпсу на теплоту гідратації здолбунівського цементу за температури 20 °C:
1 – 5 % гіпсу; 2 – 2 % гіпсу + 3 % Na_2SO_4

Відповідно у [9] зменшення вмісту гіпсу дає змогу значно інтенсифікувати тверднення за рахунок підвищення розчинення силікатних складових цементу і зміни іонної сили розчину. Прискорення тверднення підтверджується калориметричним аналізом (рис. 4). Так, тривалість індукційного періоду скорочується з 6,41 до 5,08 год, спостерігається більш рання поява другого екзоэффекту у віці 12 год і зростання його величини з 1,34 до 2,76 кал/г.год. Величина теплоти гідратації за 24 год зростає з 25 до 48 кал/г. Подібне явище може забезпечити ефективність використання малогіпсових цементів в технології зимового бетонування.

Результати калориметричного дослідження впливу домішки “Релаксол” на кінетику тепловиділення під час тверднення здолбунівського цементу показано на рис. 5. Експерименти проведені за температури 20 і 40 °C, враховуючи можливе підвищення температури в дорожніх бетонах за рахунок екзотермії цементу.

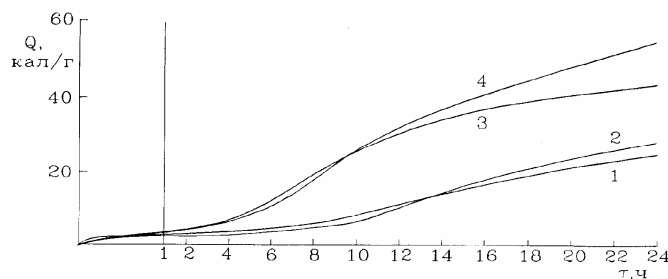


Рис. 5. Теплота гідратації здолбунівського цементу в присутності домішки “Релаксол”:
1, 2 – контрольний склад з домішкою за температури 20 °C; 3, 4 – те саме, за температури 40 °C

Встановлено, що домішка “Релаксол” змінює кінетику тепловиділення. Так, за температури 20 °C незначно збільшується тривалість індукційного періоду – з 6,41 до 6,96 год. Це пояснюється адсорбцією домішки на поверхні зерен цементу та гідратів. Однак солі, які є в домішці, в подальшому прискорюють гідратацію, що сприяє зростанню її теплоти з 25 до 28 кал/гр. За

температури 40 °С спостерігаються аналогічні тенденції. Тривалість індукційного періоду зростає з 2,95 до 3,81 год за підвищення теплоти гідратації за 24 год з 44 до 54 кал/г відповідно. Зростання температури тверднення впливає на інтенсивність і повноту перебігу реакцій гідратації цементів (рис. 6). Так, під час тверднення кам'янець-подільського цементу зростання температури з 20 до 40 °С приводить до підвищення теплоти гідратації за 24 год з 31 до 61 кал/гр., здолбунівського рядового – з 25 до 44 кал/гр., малогіпсового – з 48 до 67 кал/гр., криворізького – з 2 до 12 кал/гр. (за 48 год – з 6 до 29 кал/гр.). Порівнювальну оцінку впливу температурного фактора на тепловиділення під час тверднення цементів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Порівнювальна оцінка впливу температурного фактора на тепловиділення

Завод	$(dQ/d\tau_{\max}) \%$	$Q_{24}, \%$
Кам'янець-Подільський	175	96
Здолбунівський	185	76
Криворізький	280	500

За даними табл. 2 температурна сприйнятливість цементів, які досліджувались, підвищується у міру пониження їх основності, що важливо для врахування екзотермії під час розрахунків температурних полів і напружень в бетоні.

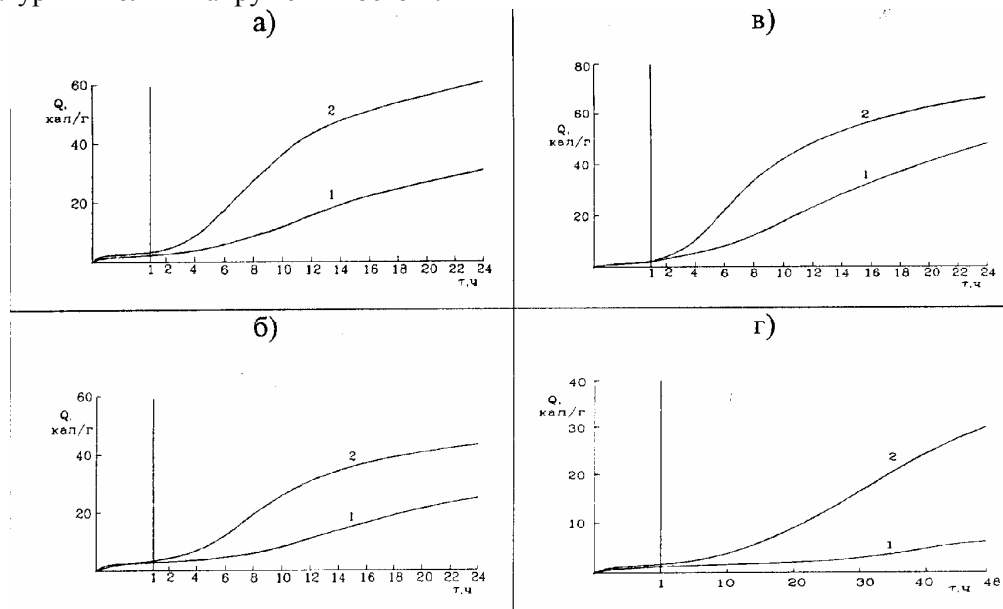


Рис. 6. Тепловиділення під час тверднення цементів: а – кам'янець-подільський; б – здолбунівський; в – здолбунівський малогіпсовий; г – криворізький; 1 і 2 – температура 20 і 40 °С відповідно

Висновки: 1. Термонапружений стан бетону на ранніх стадіях тверднення дуже залежить від екзотермії – власного тепловиділення за гідратації цементу.

2. Склад цементу значно впливає на процеси гідратації і тепловиділення, причому істотна (значна) роль відводиться основності цементів, пониження якої приводить до підвищення температурної сприйнятливості.

3. Пониження вмісту гіпсу в цементі дає змогу скоротити тривалість індукційного періоду і збільшити теплоту гідратації, тобто сприяє інтенсивності тверднення бетону, що особливо важливо під час зимового бетонування.

4. Домішка “Релаксол” підвищує інтенсивність і повноту тепловиділення за гідратації цементу в ранні терміни.

5. Из зростанням температури тверднення закономірно зростає інтенсивність і повнота перебігу реакцій гідратації для усіх цементів, які досліджувались.

6. Метод термодинамічного аналізу за допомогою диференціального мікрокалориметра дає якнайповніше визначення якісних і кількісних показників тепловиділення під час тверднення цементу в ранні терміни, які уможливають розраховувати температурні поля в бетоні, який твердне, і прогнозувати термонапружений стан бетону у виробках та конструкціях.

1. Баженов Ю.М. *Технология бетона*. – М.: Высш. шк., 1987. – 415 с. 2. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. *Физическая химия вяжущих материалов*. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с. 3. Мчедлов-Петросян О.П. *Химия неорганических строительных материалов*. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с. 4. Соловьянчик А.Р. *Борьба с трещинообразованием от температурных воздействий в наружных стенах керамзитобетонных панелей транспортных зданий: Дис...канд. техн. наук*. – М.: ЦНИИС, 1970. 5. Лукьянов В.С., Соловьянчик А.Р. *Исследование тепловыделения цемента в термосном калориметре ЦНИИСа // Сб. "Методы экспериментального определения и расчета тепловыделения в бетоне"*. – М.: ВНИПИ Теплопроект, 1971. 6. Ушеров-Маршак А.В. *Тепловыделение цемента: Обзорная информация. Сер. I. Цементная промышленность*. – М.: ВНИИЭСМ, 1980. – 68 с. 7. Мчедлов-Петросян О.П., Ушеров-Маршак А.В., Урженко А.М. *Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетонов*. – М.: Стройиздат, 1984. – 225 с. 8. *Рекомендации по применению системы химических добавок "Релаксол" в бетонах и строительных растворах // 000 "Мініндустрія ЛТД", ХГТУСА*. – Запорозьє: Будіндустрія ЛТД, 1999. – 24 с. 9. Саницкий М.А. *Безгипсовые портландцементы с регулируемыи сроками схватывания: Аналитический обзор*. – М.: ВНИИЭСМ, 1990. – 64 с.

УДК 625.691.16.691.11

О.М. Львов, Я.П. Кандяк, Н.О. Васьків
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра автомобільних шляхів

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ КИСЛИХ ГУДРОНІВ В ДОРОЖНЬОМУ БУДІВНИЦТВІ

© Львов О.М., Кандяк Я.П., Васьків Н.О., 2007

Проведено експериментальні дослідження, які підтверджують можливість використання кислих гудронів в дорожньому будівництві за певних умов.

The article contains experimental researches which confirm possibilities of the use of sour tar oil in traveling building at certain conditions.

Вступ. Дефіцит органічних в'язучих для потреб дорожнього будівництва, економія сировинних ресурсів ставлять задачі під час вивчення можливостей використання побічних відходів промисловості для їх подальшого раціонального використання.

На Львівському нафтопереробному заводі виробляються різноманітні мастила: моторні, конденсаторні, трансмісійні, трансформаторні тощо. Під час виробництва утворюються відходи – кислі гудрони, які вивозяться за межі заводу і накопичуються в озерах-накопичувачах, розташованих в 5 км від міста Львова біля с. Грибовичі в районі міського смиттєзвалища. Залежно від типу відпрацьованого мастила кислий гудрон містить сірчану кислоту в кількості більше 25 % за масою, що робить його непридатним для використання в дорожньому будівництві.