

УДК 699.82:624.2

РЕМОНТНЫЕ БЕТОНЫ С ДОБАВКОЙ ИЗ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

В.А. ГРЕЧУХИН

(Белорусский национальный технический университет, Минск)

Представлена технология получения добавки из вторичных продуктов производства минеральных масел и введения её в составы ремонтных бетонов. Рассматривается влияние новой минеральной добавки на физико-механические свойства цементного камня и ремонтных бетонов. На основе результатов проведенных исследований сделан вывод, что полученная из вторичных продуктов производства минеральных масел добавка снижает водопоглощение, повышает водонепроницаемость и прочность сцепления ремонтных бетонов с бетонной поверхностью; применение ремонтных бетонов с такой добавкой позволит повысить качество ремонта мостов и путепроводов.

Введение. В период эксплуатации проезжую часть мостов и путепроводов обрабатывают составами противогололёдных материалов. При нарушении гидроизоляции они вызывают коррозию бетона и арматуры конструкций. Для поддержания их технического состояния необходимо своевременное проведение ремонтно-восстановительных работ, требующее значительных материальных затрат.

Представленная работа направлена на разработку недорогих составов ремонтных бетонов, повышающих качество ремонта мостов и путепроводов.

На нефтеперерабатывающих предприятиях для очистки масла применяют фильтры из бентонита. В результате образуется отработанная глина (ОГ) – вторичный продукт производства минеральных масел. Её запасы в районе Новополоцкого нефтеперерабатывающего предприятия составляют более 3,0 тыс. тонн [1]. Ранее, в работах [2–4] нами опубликованы результаты исследований её свойств. Установлено, что такая глина состоит из бентонита ($55 \pm 5\%$) и органической массы – ОМ ($45 \pm 5\%$).

Основные теоретические положения. При затворении водой цементные зерна частично агрегируются, в результате в затвердевшем цементном камне остаются цементные зерна, не вступившие в реакцию. При введении в цемент добавки из вторичных продуктов производства минеральных масел (далее – добавка ОГ) органическая масса, адсорбируется на поверхности цементных зерен в виде гидрофобных пленок и препятствует их комкованию при затворении водой [5]. Гидрофобные пленки замедляют скорость набора прочности на начальном этапе. Однако благодаря их сетчатому строению вода затворения проникает к цементным зернам, и набор прочности равномерно происходит по всему объему цементной системы [6].

При образовании цементного камня органическая масса адсорбируется на стенках пор и капилляров, препятствуя прониканию коррозионно-активного раствора [7; 8]. Частицы бентонита уменьшают размеры капиллярных пор и снижают количество открытых пор. При введении бентонита в цементном камне образуются дополнительные коагуляционные контакты [9].

В исследованиях использованы: цемент ПЦ 500 ДО-н, ОАО «Красносельскстройматериалы»; песок природного карьера Черкасы высшего класса с модулем крупности 2,46; щебень из плотных горных пород фракции 5...10 мм производства РУПП «Гранит» г.п. Микашевичи; вода водопроводная.

Составы ремонтных бетонных смесей приведены в таблице 1.

Таблица 1

Составы ремонтных бетонов

Составы бетонных смесей, кг/м ³				Водоцементное отношение (В/Ц)
цемент	песок	щебень	добавка ОГ, % по массе от цемента	
410	680	1150	0,2...0,4	0,4...0,5
500	1500	–	0,2...0,4	0,4

При изготовлении лабораторных образцов добавку ОГ вводили в цемент (патент ВУ 11645) [10] с использованием мешалки (500...1000 об/мин). Однако при производственных испытаниях отдельные комки добавки ОГ, покрытые слоем цемента, долго не перемешивались. В связи с этим был разработан, экспериментально опробован и запатентован новый способ приготовления ремонтной бетонной смеси с введением добавки ОГ в два этапа.

На первом этапе, в условиях интенсивного принудительного перемешивания, получали порошкообразный гидрофобный концентрат (ПГК) – смесь добавки ОГ и цемента. На втором этапе ПГК вводили

в состав ремонтного бетона (патент ВУ 18440) [11]. Наиболее оптимальным при получении ПГК является введение добавки ОГ в количестве 75...100 % от массы цемента.

Получение ПГК позволило значительно снизить затраты энергии на введение добавки ОГ в ремонтные бетоны. Например, при введении 2,0 % добавки ОГ в 410 кг цемента, перемешивают 8,2 кг добавки ОГ и 8,2...10,9 кг цемента.

Суммарная масса ПГК составляет 16,4...19,1 кг. При введении добавки ОГ сразу в цемент (например, при составе бетонной смеси Ц : П : Щ = 410 : 650 : 1150) перемешивать необходимо 410 кг цемента и 8,2 кг добавки. Суммарная масса перемешиваемых по второму способу компонентов более чем в 22 раза превышает массу перемешиваемых по первому способу. Цемент, входящий в состав ПГК, при введении учитывается в общей массе.

Методом электронной микроскопии проведено визуальное изучение структуры цементного камня ($K_{ит} = 0,25$) без добавки и с добавкой ОГ (рис. 1, а и 1, б).

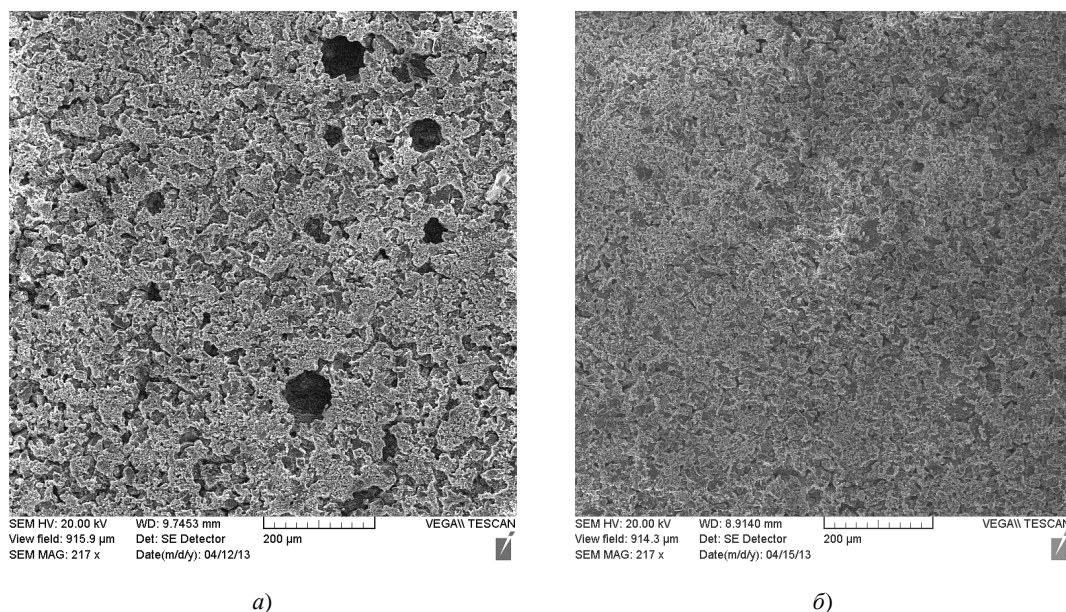


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки цементного камня (увеличение $\times 217$):
а – образец без добавки; б – образец с 4 % добавки ОГ

Цементный камень без добавки ОГ имеет крупные поры и капилляры, которые особенно хорошо видны на рисунке 1, а в виде темных овальных пятен. Структура цементного камня с добавкой ОГ равномерная с мелкими порами, размеры которых не превышают 5 мкм (см. рис. 1, б). Высокодисперсные частицы бентонита размером 5 мкм и менее занимают свободное место вокруг более крупных зёрен цемента (размером 10...15 мкм).

На 2-е сутки прочность цементного камня с добавкой ОГ в количестве более 1,0 % ниже, чем у образцов без нее, а в возрасте свыше 28-ми суток цементный камень с 0,2...1,0 % добавки ОГ имеет прочность на 10...11 % выше. Это можно объяснить образованием дополнительных коагуляционных контактов и уплотнением структуры. При введении 2,0 % добавки ОГ прочность цементного камня сопоставима, а при увеличении количества добавки ОГ до 4,0 % прочность ниже, чем у образцов без добавки на всех сроках твердения (рис. 2).

На начальном этапе скорость набора прочности образцов с добавкой ОГ ниже, чем у образцов без добавки (см. рис. 2). Это объясняется тем, что в это время вода затворения равномерно распределяется по всему объему цементного теста. Одновременно идет фильтрация молекул воды через гидрофобные пленки к цементным зернам, происходит их набухание и раскрытие гидрофобных пленок. После раскрытия, благодаря снижению агрегации происходит интенсивный набор прочности.

Добавка ОГ, вводимая в количестве 0,2...4,0 % от массы цемента, повышает прочность сцепления ремонтного бетона с бетоном ремонтируемой конструкции (см. рис. 2). При её введении в количестве 4 %, прочность сцепления повышается на 65 %. Это можно объяснить образованием дополнительных коагуляционных контактов на границе «ремонтный бетон – ремонтируемая бетонная поверхность». Следует также обратить внимание, что при увеличении времени набора прочности образцов (2, 14, 28 суток) расширяется интервал, в котором добавка не снижает прочность образцов ниже прочности образцов без добавки ОГ, о чем свидетельствуют адсорбция гидрофобных пленок органической массы на цементных

зёрнах и замедление скорости набора прочности на начальном этапе. После раскрытия пленок набор прочности происходит более интенсивно.

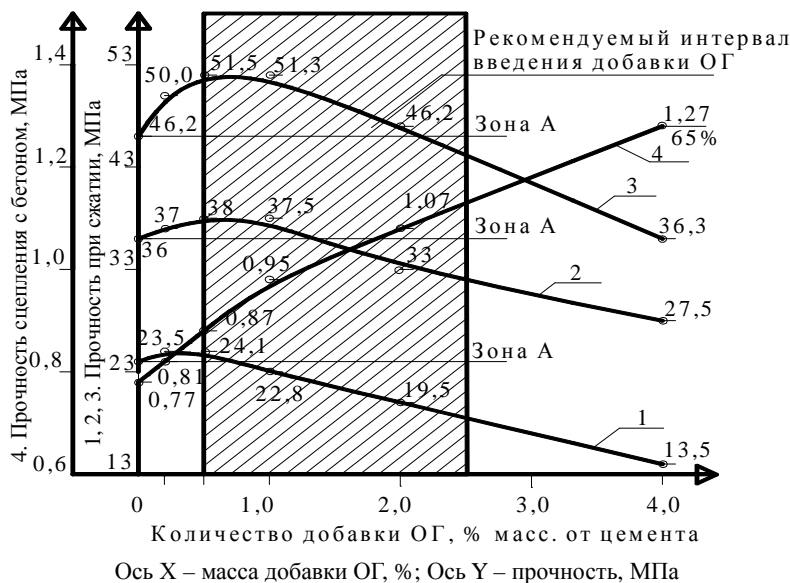


Рис. 2. Влияние добавки ОГ на свойства цементного камня:
1, 2, 3 – прочность образцов на 2, 14 и 28-е сутки; 4 – прочность сцепления с бетоном

Влияние добавки ОГ на прочность сцепления с бетоном. Важнейшим показателем, предъявляемым к ремонтным бетонам, является прочность сцепления с бетоном ремонтируемых конструкций. Для испытаний подготовили образцы (по три в каждой серии) со следующим соотношением компонентов (Ц : П : В = 1 : 3 : 0,4) и добавку в количестве 0,2...4,0 %. Физико-механические характеристики ремонтного бетона представлены на рисунке 3.

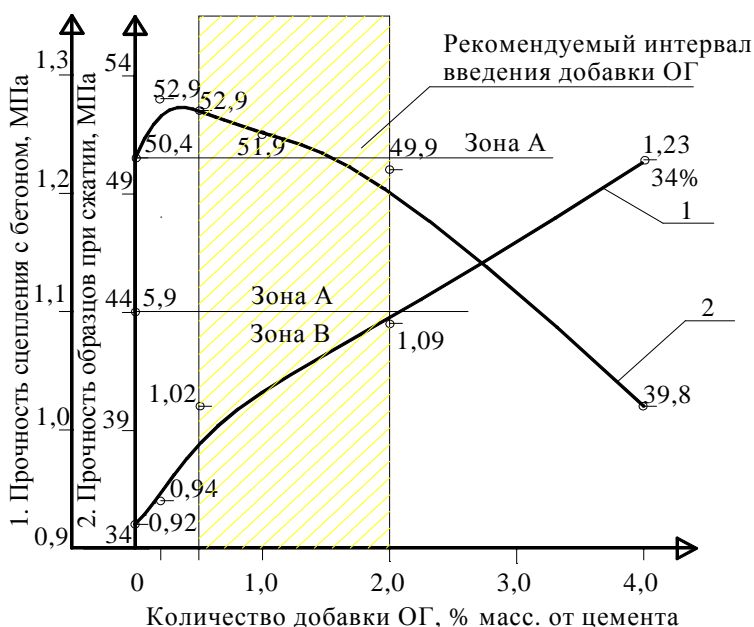


Рис. 3. Влияние добавки ОГ на свойства ремонтного бетона (Ц : П : В = 500 : 1500 : 200):
1 – прочность сцепления с бетоном; 2 – прочность образцов при сжатии

Добавка ОГ в количестве до 2,0 % не снижает прочность образцов ремонтного бетона на сжатие. Это происходит благодаря снижению агрегации цементных зерен, с образованием новых коагуляционных связей между цементными зернами, без разрыва прочных кристаллизационных связей и уменьшением объема порового пространства (см. рис. 3).

Добавка ОГ за счет диспергации цементных зерен, повышения площади контакта ремонтного бетона с бетоном конструкции и, как следствие, увеличения количества кристаллизационных и коагуляционных контактов повышает прочность сцепления с бетоном на 34 % (см. рис. 3). Замедление набора прочности на начальном этапе снижает возникающие напряжения и препятствует образованию усадочных трещин. Коагуляционные контакты подвижнее кристаллизационных, что положительно влияет на свойства восстановленного защитного слоя. Это совпадает с данными Д.А. Кузина [12].

Различие значений показателя прочности сцепления между образцами цементного камня и ремонтного бетона можно объяснить снижением агрегации цемента. Количество зерен цемента в единице объема цементных образцов выше, чем в ремонтном бетоне.

Влияние добавки ОГ на физико-механические свойства ремонтного бетона. При восстановлении защитного слоя бетона большой толщины оправданным может оказаться применение для этих целей бетонных смесей.

Добавку ОГ вводили в соответствии со способом приготовления бетонной смеси [10] в составе ПГК (патент 18440) [11]. Через 28 суток образцы испытывали на водопоглощение, водонепроницаемость, морозостойкость и прочность на сжатие (рис. 4).

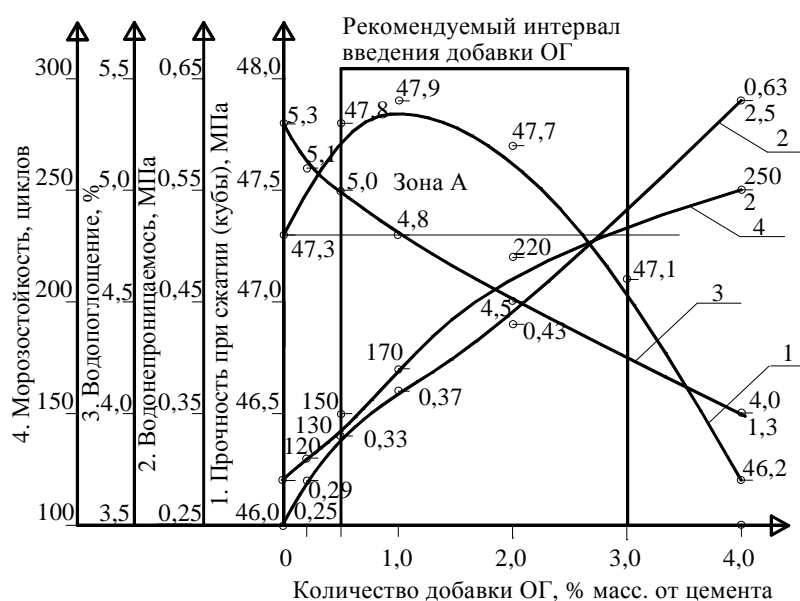


Рис. 4. Влияние добавки ОГ на свойства бетона:
1 – прочность кубов при сжатии; 2 – водонепроницаемость образцов;
3 – водопоглощение образцов; 4 – морозостойкость образцов

Результаты эксперимента показали, что введение добавки ОГ в бетонную смесь в количестве 4,0 % повышает водонепроницаемость в 2,5 раза и морозостойкость более чем в 2 раза, водопоглощение снижается более чем в 1,3 раза. Это связано с тем, что бентонит заполняет капиллярные поры, препятствует проникновению влаги в бетон, а ОГ выстилает стенки пор и капилляров, придает им водоотталкивающие свойства и частично способствует образованию замкнутых пор и капилляров. При этом прочность образцов с добавкой ОГ в количестве до 3 % сопоставима с прочностью образцов без добавки.

В качестве базового для проведения ремонтных работ рекомендован вариант введения добавки ОГ в количестве 2...3 % от массы цемента, в котором сочетается снижение водопоглощения и повышение водонепроницаемости и морозостойкости.

Следует отметить тот факт, что влияние добавки ОГ на физико-механические характеристики ремонтных бетонов проявляется на всех этапах от момента ее введения и до завершения эксплуатации мостов и путепроводов. Она снижает негативное влияние, которое оказывает на ремонтный бетон вода и другие агрессивные реагенты, тем самым повышая долговечность конструкции.

Структура порового пространства цементного камня представлена моделью спаянных кристаллов, согласно которой поры цементного камня представлены микропорами размером до 100 нм, капиллярными порами размером от 100 нм до 10 мкм и воздушными порами размером от 50 мкм до 2 мм, что оказывает влияние на физико-механические свойства цементного камня.

Учитывая размеры частиц и молекул, составляющих цементный камень и имеющих следующие размеры: цементное зерно 20...30 мкм, бентонит 1...2 мкм, органическая масса 0,4...0,6 нм, молекула

воды 0,28 нм – упрощенную модель капиллярно-пористой тела представим в виде модели спаянных кристаллов (рис. 5 и 6).

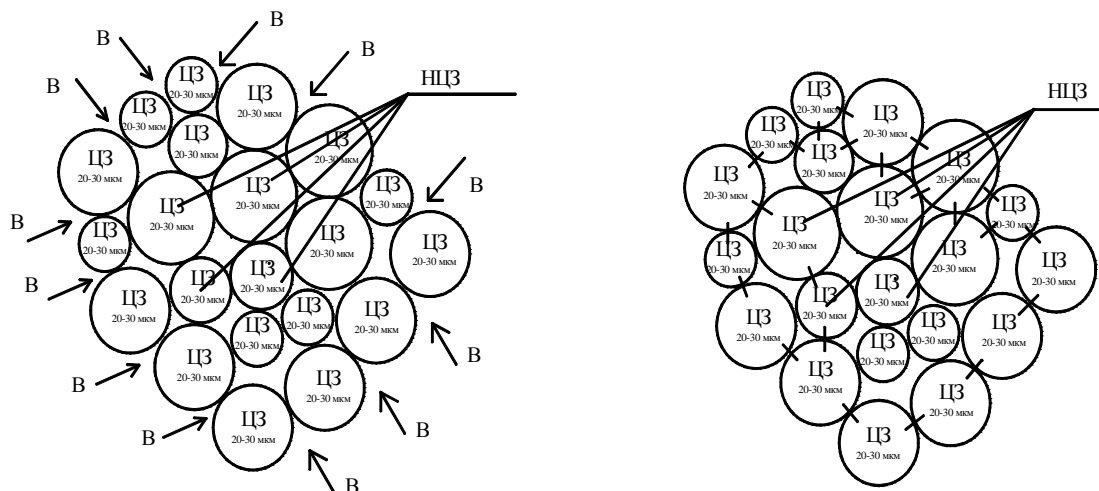


Рис. 5. Упрощенная модель капиллярно-пористой системы в виде «модели спаянных кристаллов» цементного теста и цементного камня (без добавки): ЦЗ – цементное зерно; В – вода; НЦЗ – негидратировавшие зерна цемента (соединения между цементными зёрнами обозначают кристаллизационные и коагуляционные контакты)

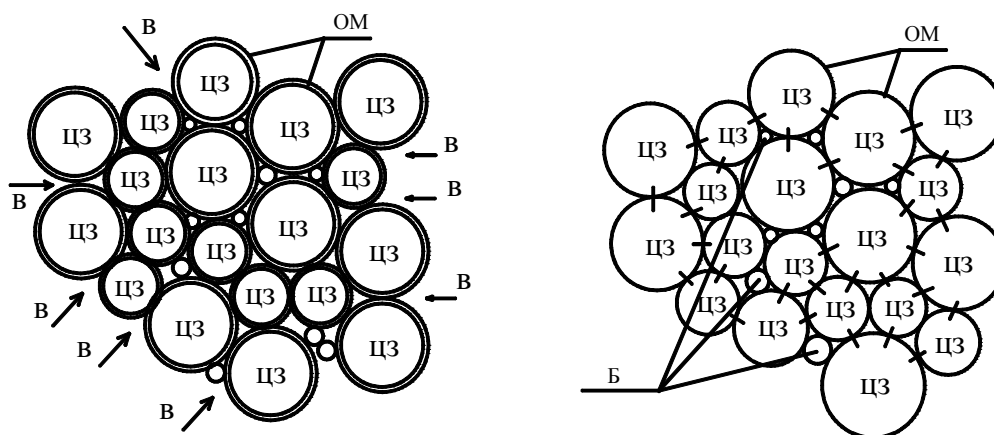


Рис. 6. Упрощенная модель капиллярно-пористой системы в виде «модели спаянных кристаллов» цементного теста и цементного камня (с добавкой ОГ): ЦЗ – цементное зерно; В – вода; Б – бетон; ОМ – органическая масса (соединения между цементными зёрнами обозначают кристаллизационные и коагуляционные контакты)

В цементном камне без добавки вода затворения из-за агрегации проникает не ко всем цементным зернам. Поэтому в нем остаются непрореагировавшие цементные зерна. Что в итоге оказало влияние на физико-механические свойства цементного камня. При введении добавки ОГ органическая масса адсорбируется на цементных зернах, препятствуя их агрегации. Одновременно сетчатая оболочка ОМ замедляет набор прочности на начальном этапе. В результате вода затворения смачивает цементные зерна равномерно. После нарушения оболочки ОМ происходит образование контактов между цементными зернами. Начальный этап набора прочности из-за наличия оболочки ОМ происходит медленнее, в силу чего снижаются и возникающие напряжения. Органическая масса с размерами частиц 0,4...0,6 нм выстилает стенки пор и капилляров. Одновременно частицы бентонита размером 1...2 мкм, занимают пустые места между зернами цемента размером 20...30 мкм.

Влияние добавки ОГ на коррозионное состояние стальной арматуры. Согласно данным, приведенным в монографии С.Н. Алексеева и др. [12] и В.С. Рамачандрана [13], в бетоне при pH выше 10 на поверхности металла возникает защитная пленка, которая защищает его от коррозии. В случае если pH ниже 10, целостность пленки может быть нарушена, что вызывает развитие коррозии арматуры.

Исследование влияния добавки ОГ на коррозию стальной арматуры проводили на предварительно оцилиндрованной арматуре, применяемой для армирования железобетонных конструкций мостов и путе-

проводов. Были подготовлены образцы проката арматурного горячекатаного термомеханически обработанного класса А240 диаметром 10 мм и проката арматурного и термомеханически упрочненного для железобетонных конструкций класса Ат500С диаметром 25 мм.

Добавка ОГ замедляет скорость коррозии арматуры (табл. 2). При ее введении в количестве 2,0...4,0 % от массы цемента процесс коррозии практически останавливается. Это, скорее всего, связано с наличием органической массы, которая гидрофобизирует поверхность пор и капилляров, снижая интенсивность воздействия агрессивных реагентов на арматуру. Скорость коррозии снижается благодаря частичному заполнению пор и капилляров бентонитом, что препятствует доступу кислорода и агрессивных реагентов к арматуре.

Таблица 2

Изменение массы арматуры, г/м²

Добавка ОГ, % масс. от цемента	Продолжительность эксперимента, недель			
	1	4	26	52
	Изменение массы арматуры, г/м ²			
0	1	3	19	40
0,2	0	3	11	20
0,5	0	2	7	15
1,0	0	2	5	10
2,0	0	1	4	7
4,0	0	0	2	5

Внедрение ремонтного бетона с добавкой из продуктов производства минеральных масел осуществлено в соответствии с ТУ ВУ 100354447/082-2011 [14] при реконструкции моста через реку Свислочь автомобильной дороги Минск – Гомель для восстановления защитного слоя бетонных опор.

Ремонтный бетон готовили на строительной площадке в ёмкости, используя для перемешивания дрель с насадкой. Нанесение на восстанавливаемые участки бетонных опор осуществляли штукатурным способом, слоем 3...5 см.

Наблюдение за восстановленными участками в течение 90 суток и спустя 14 месяцев показало отсутствие трещин и других дефектов, что можно объяснить наличием подвижных коагуляционных контактов, которые снижают напряжения, возникающие в ремонтном бетоне, особенно на начальной стадии набора прочности. В дальнейшем конструкции моста были окрашены, целостность восстановленных участков косвенно подтверждается состоянием поверхности опор (рис. 7).

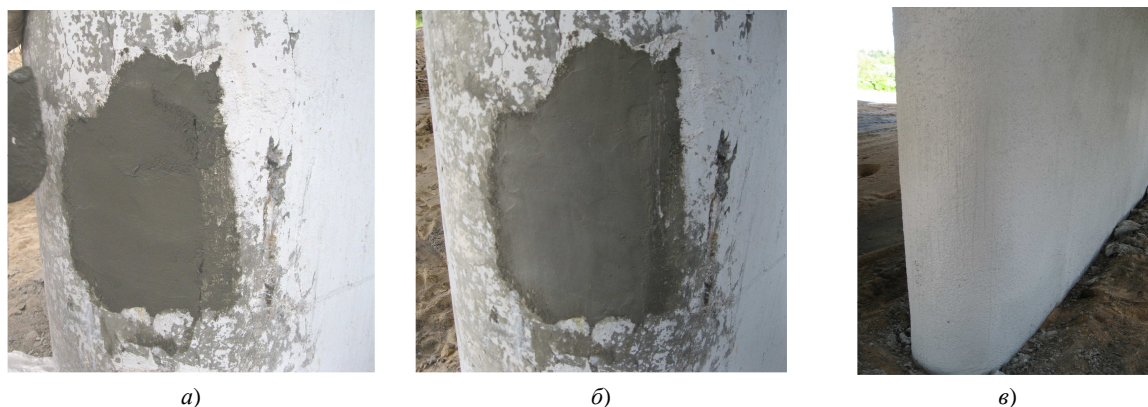


Рис. 7. Защитный слой ремонтного бетона (а, б) и его состояние через 90 суток и 14 месяцев (в)

Заключение. Использование разработанных ремонтных бетонов с добавкой из вторичных продуктов производства минеральных масел обеспечит надежность и долговечность отремонтированных железобетонных конструкций в процессе эксплуатации в условиях знакопеременных температур и агрессивного воздействия противогололедных реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник образующихся отходов производства в Белорусской ССР и их технических характеристик и имеющихся отечественных и зарубежных технологий по их переработке, а также идей и проблем по ресурсосбережению / Госнаб Белорус. ССР. – Минск: [б. и.], 1990. – Ч. 2, разд. 3: Образование и использование отходов на предприятиях Белорусской ССР в производстве строительных материалов. – 264 с.

2. Ляхевич, Г.Д. Исследование отработанной глины от производства минеральных масел / Г.Д. Ляхевич, В.А. Гречухин, А.Г. Ляхевич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2003. – № 2. – Минск: Беларус. навука, 2003. – С. 91–94.
3. Ляхевич, Г.Д. О возможности использования отработанной глины масляного производства Г.Д. Ляхевич, В.А. Гречухин, А.Г. Ляхевич // Химия и технология топлив и масел. – М.: Нефть и газ, 2006. – № 6. – С. 33–35.
4. Гречухин, В.А. Предпосылки к использованию глинистых минералов и органических веществ в качестве добавок в бетонные смеси / В.А. Гречухин, Г.Д. Ляхевич // Строительная наука и техника. – 2010. – № 3(30). – С. 48–51.
5. Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны: теория и практика / В.Г. Батраков. – 2-е изд., перераб. – М.: Технопроект, 1998. – 768 с.
6. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избр. тр. / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
7. Косинов, Е.А. Регулирование свойств цемента модифицированной гидрофобизирующей добавкой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Е.А. Косинов; Рос. химико-технологич. ун-т им. Д.И. Менделеева. – М., 2010. – 16 с.
8. Бушнева, Е.Ю. Цементные растворы и бетоны с добавками модифицированных битумных эмульсий: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Е.Ю. Бушнева; Рос. химико-технологич. ун-т им. Д.И. Менделеева. – М., 2005. – 16 с.
9. Бабков, В.В. Аспекты формирования высокопрочных и долговечных цементных связок в технологии бетонов / В.В. Бабков, И. Ш. Каримов, П.Г. Комохов // Изв. вузов. Строительство. – 1996. – № 4. – С. 41–48.
10. Способ приготовления бетонной смеси: пат. 11645 Респ. Беларусь, МПК С 04 В 40/00, С 04 В 28/00 / Г.Д. Ляхевич, В.А. Гречухин; заявитель Белорус. нац. техн. ун-т. – № а 20060639; заявл. 27.06.06; опубл. 28.02.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 1(6б). – С. 80.
11. Способ приготовления бетонной смеси: пат. 18440, МПК7 С 04 В 28/02 / В.А. Гречухин; заявитель Белорус. нац. техн. ун-т. – № а 20120627; заявл. 17.04.12; опубл. 09.04.14 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2013. – № 6. – С. 22.
12. Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях / С.Н. Алексеев [и др.]. – М.: Стройиздат, 1985. – 272 с.
13. Добавки в бетон: справ. пособие / В.С. Рамачандран [и др.]; под ред. В.С. Рамачандрана. – М.: Стройиздат, 1988. – 286 с.
14. Добавка гидрофобизирующе-кольматирующая для бетонных смесей и строительных растворов: Технические условия ТУ ВУ 100354447.082-2011. – Введ. 01.06.11. – Минск: Белорус. нац. техн. ун-т, 2011. – 9 с.

Поступила 26.05.2015

CONCRETE REPAIR MORTARS WITH THE ADDITIVE FROM THE SECONDARY PRODUCTS OF MINERAL OILS

V. GRECHUHIN

The article considers the influence of the additive from the secondary products of mineral oils on the physical and mechanical properties of the cement stone and concrete repair; the technology of its production and its supplement administration in formulations of repair concrete. The additive reduces the water absorption, increases water resistance and adhesion of strength repair concrete with a concrete surface. Application of concrete renovation with a new mineral supplement will improve the quality of repair of bridges and overpasses.