

05.23.05 СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

Ультрафиолетовая активация строительного песка с учетом фактора дегидратации

УДК 691.328

Павлов А.Н.

Д-р физ.-мат. наук, доцент, профессор, ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет» (г. Ростов-на-Дону); e-mail: and2562@yandex.ru

Гольцов Ю.И.

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет» (г. Ростов-на-Дону); e-mail: vollmann@mail.ru

Маилян Л.Р.

Д-р техн. наук, член-корреспондент Российской академии архитектуры и строительных наук (РААСН), профессор, профессор кафедры автомобильных дорог, ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет» (г. Ростов-на-Дону); e-mail: mailyan@sroufo.ru

Стельмах С.А.

Канд. техн. наук, доцент кафедры инженерной геологии, оснований и фундаментов, ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет» (г. Ростов-на-Дону); e-mail: sergej.stelmakh@mail.ru

Щербань Е.М.

Канд. техн. наук, доцент кафедры инженерной геологии, оснований и фундаментов, ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет» (г. Ростов-на-Дону); e-mail: au-geen@mail.ru

Ельшаева Д.М.

Магистрант, Технологический инжиниринг и экспертиза в стройиндустрии, ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет» (г. Ростов-на-Дону); e-mail: diana.elshaeva@yandex.ru

Статья получена: 22.10.2020. Рассмотрена: 23.10.2020. Одобрена: 29.11.2020. Опубликовано онлайн: 30.12.2020. ©РИОР

ULTRAVIOLET ACTIVATION OF BUILDING SAND, TAKING INTO ACCOUNT THE DEHYDRATION FACTOR

Pavlov A.N.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Don State Technical University, Rostov-on-Don; e-mail: and2562@yandex.ru

Goltsov Yu.I.

Don State Technical University, Rostov-on-Don; e-mail: vollmann@mail.ru

Mailyan L.R.

Doctor of Technical Sciences, Corresponding Member of Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Professor, Department of Highways, Don State Technical University, Rostov-on-Don; e-mail: mailyan@sroufo.ru

Stelmakh S.A.

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Engineering Geology, Foundations and Foundations, Don State Technical University, Rostov-on-Don; e-mail: sergej.stelmakh@mail.ru

Scherban E.M.

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Engineering Geology, Foundations and Foundations, Don State Technical University, Rostov-on-Don; e-mail: au-geen@mail.ru

Elshaeva D.M.

Master's Degree Student, Technological Engineering and Expertise in the Construction Industry, Don State Technical University, Rostov-on-Don; e-mail: diana.elshaeva@yandex.ru

Manuscript received: 22.10.2020. **Revised:** 23.10.2020. **Accepted:** 29.11.2020. **Published online:** 30.12.2020. ©RIOR

Abstract. The analysis of the influence of ultraviolet irradiation of building sand, which is a filler in a concrete mixture, on the dependence of the strength of concrete on the content of the filler is carried out. With an increase in the content of sand, due to the hydrophilicity of the surface of its particles in the mixture, the amount of free water required for the hydration of cement and the formation of cement stone decreases. Along with a decrease in the content of binder cement, this factor is an additional reason for a decrease in the strength of concrete with an increase in the content of sand. Ultraviolet irradiation leads to dehydration of the surface of the sand particles and the appearance of hydrophobic centers. With an increase in the hydrophobicity of sand in the concrete mixture, the content of free water available for cement hydration increases, and the strength of the cement stone increases. The change in the hydrophobicity of the surface of sand particles depending on the time of irradiation is nonmonotonic. Therefore, there is an optimal UV activation mode that provides the greatest increase in concrete strength.

Keywords: ultraviolet irradiation, particle surface, concrete mix, concrete strength.

Аннотация. Проведен анализ влияния ультрафиолетового облучения строительного песка, являющегося наполнителем в бетонной смеси, на зависимость прочности бетона от содержания наполнителя. С ростом содержания песка вследствие гидрофильности поверхности его частиц в смеси уменьшается количество свободной воды, необходимой для гидратации цемента и образования цементного камня. Наряду с уменьшением содержания связующего цемента данный фактор является дополнительной причиной уменьшения прочности бетона с ростом содержания песка. Ультрафиолетовое облучение приводит к дегидратации поверхности частиц песка и появлению гидрофобных центров. С ростом гидрофобности песка в бетонной смеси увеличивается содержание свободной воды, доступной для гидратации цемента, и растет прочность цементного камня. Изменение гидрофобности поверхности частиц песка в зависимости от времени облучения является немонотонным. Поэтому существует оптимальный режим ультрафиолетовой активации, обеспечивающий наибольшее увеличение прочности бетона.

Ключевые слова: ультрафиолетовое облучение, поверхность частиц, бетонная смесь, прочность бетона.

Введение. Для повышения прочности бетона, уменьшения расхода цемента, оптимизации технологии производства бетона предпринимаются поиски способов улучшения свойств строительных материалов, используемых в бетонной смеси [1–10]. В частности, проводятся исследования по модифицированию наполнителей с помощью активации [11; 12]. Поверхность частиц наполнителя под действием химических, термических, механических, электромагнитных воздействий приобретает свойства, способствующие гидратации цемента и образованию цементного камня. При существенном замещении цемента песком и другими наполнителями с целью экономии цемента прочность бетона уменьшается с ростом величины замещения [5]. Но оказывается, что активированием можно успешно восполнить убывание прочности с ростом содержания наполнителей [11; 12]. В работе [11] приведены данные об изменении R -прочности бетона с ростом содержания на-

полнителя (знаки +, рис. 1, где x — доля замещения цемента песком).

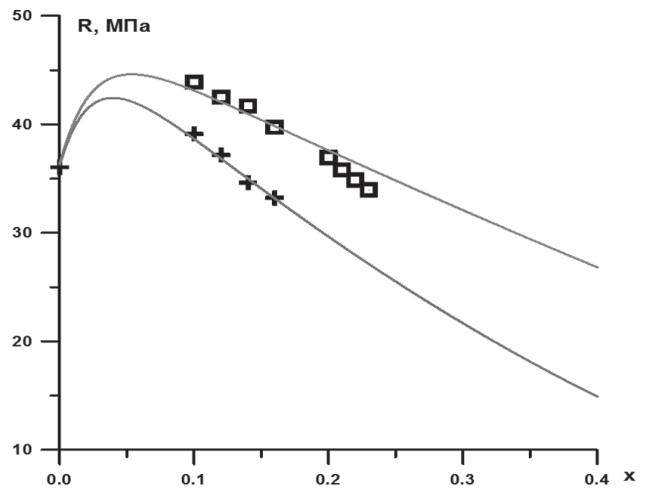


Рис. 1. Зависимости прочности бетона от доли замещения цемента песком: знаки + соответствуют экспериментальным данным при использовании неактивированного песка, знаки ■ соответствуют экспериментальным данным при использовании песка, подвергнутого УФ-облучению, сплошные кривые 1 и 2 представляют результат теоретического расчета прочности при использовании неактивированного и активированного УФ-облучением песка

Замена малой части цемента приводит к некоторому увеличению прочности бетона. Дальнейшая замена песком более 10% цемента дает линейное с ростом содержания песка уменьшение прочности. Однако ультрафиолетовое (УФ) облучение дает увеличение прочности почти на 10%. Зависимость прочности от времени облучения не является монотонной и имеет максимум [11; 12]. Таким образом, роль песка с учетом его активирования оказывается многоплановой. Целью данной работы является теоретическое описание зависимости прочности бетона от содержания песка при учете его активации ультрафиолетовым облучением.

Описание модели. На поверхности частиц песка в обычном неактивированном состоянии расположены смежные гидратированные гидроксильные группы, которые являются гидрофильными. Адсорбция воды происходит благодаря наличию нереализованных водородных связей у поверхностных гидроксильных групп.

При активировании происходит дегидратация, и на поверхности частиц песка появляются гидрофобные смежные безводные гидрок-

сильные группы, в которых все водородные связи исчерпаны (рис. 2, а, б). При дальнейшей активации происходит дегидроксилирование, и на поверхности частиц песка оказываются гидрофильные силанольные и силоксановые группы (рис. 2, б, в). На легкость регидроксилирования на силоксановых группах указано в работе [14]. С другой стороны, автор работы [15] отметил, что образование при дегидроксилировании напряженных кремнекислородных мостиков затруднено по структурным соображениям. Поэтому поверхность на этом этапе активации приобретает ионный характер (рис. 3), и адсорбция воды на такой поверхности будет происходить по диссоциативному механизму.

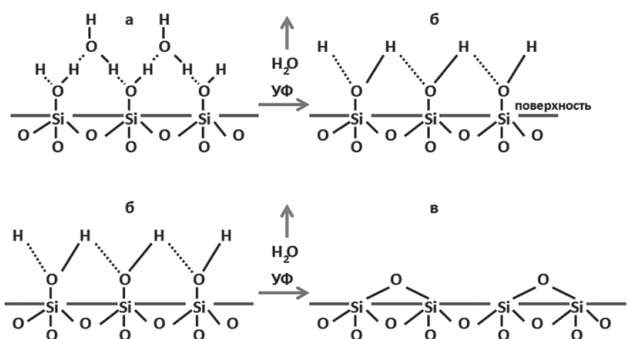


Рис. 2. Схема изменения расположения гидроксильных групп на поверхности частиц песка [13]: а — смежные, гидратированные; б — смежные, безводные; в — силоксановые группы, дегидратированные

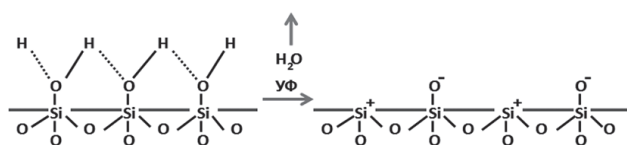


Рис. 3. Схема дегидроксилирования с образованием ионной поверхности

В связи с изложенным механизмом изменений при активации водопоглощающих свойств поверхности частиц песка получает интерпретацию немонотонное со временем активации скоррелированное поведение водопотребления, подвижности бетонной смеси и прочности бетона, приготовленных с использованием активированного песка [11; 12]. С ростом гидрофобности поверхности частиц наполнителя при его активации содержание свободной воды в бетонной смеси увеличивается, подвижность смеси поэтому растет, водопотребление уменьша-

ется. Прочность бетона при этом увеличивается, что обусловлено ростом содержания свободной воды, необходимой для гидратации цемента, образования из цементного клинкера кристаллогидратов, формирующих цементный камень.

Альтернативная модель [11; 12]. упрочнения бетона при активации песка делает акцент на рост числа силанольных групп при активации, приводящий к увеличению катионного обмена по схеме $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{H}$, и химическому встраиванию песка в кристаллогидратную структуру цементного камня. Это не коррелирует с тем, что при активации наряду с ростом прочности бетона, растет подвижность бетонной смеси, т.е. содержание свободной воды, в то время как силанольные группы являются гидрофильными. Катионный обмен, а также заполнение частицами песка пустот в цементном камне влияют на первичную тенденцию увеличения прочности бетона при малом замещении (менее 10%) цемента песком [11].

Оба упомянутых выше фактора имеют тенденцию к насыщению с ростом содержания песка. Первый, обусловленный катионным обменом, фактор исчерпывает своё действие в связи с малой концентрацией кальция из-за малой растворимости гидрата кальция, образующегося при гидратации цемента. Второй фактор оказывает ограниченное влияние в связи с достижением полного заполнения всех пустот цементного камня. После выхода на насыщение действия описываемых факторов при достижении определенной концентрации песка происходит ослабление прочности цементного камня с ростом содержания песка из-за уменьшения количества связующего цемента.

Обобщая вышесказанное, нужно констатировать, что количественная модель (1) описания зависимости прочности бетона от УФ-активации должна отражать четыре момента: 1) содержание связующего цемента, 2) степень гидрофильности поверхности частиц песка, 3) влияние катионного обмена и заполнение пустот в цементном камне, 4) достижение насыщения по последним двум факторам.

$$R = A_1 (1 - x)(1 - A_2 x + F_y). \quad (1)$$

Здесь A_1 , A_2 , F_y — параметры модели. Множитель $(1 - x)$ отражает содержание связующего

цемента, слагаемое — A_2x описывает влияние гидрофильности, множитель A_2 отражает степень гидрофильности. Параметр F_y связан с факторами увеличения прочности благодаря катионному обмену и заполнению песком пустот, для этого параметра можно записать дифференциальное соотношение (2).

$$\frac{dF_y}{dx} = \frac{F_{y\max} - F_y}{A_3}. \quad (2)$$

Здесь $A_3, F_{y\max}$ — параметры модели. Решение уравнения (2) имеет экспоненциальный вид.

$$F_y = F_{y\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{A_3}\right) \right]. \quad (3)$$

Тогда можно записать окончательное выражения (4) для теоретического описания прочности бетона.

$$R = A_1(1-x) \left\{ 1 - A_2x + F_{y\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{A_3}\right) \right] \right\}. \quad (4)$$

Результаты расчетов. Теоретические зависимости прочности бетона от доли замещения цемента песком, полученные по формуле (4), представлены на рис. 1. Кривая 1 описывает прочность при уменьшении содержания вяжущего цемента с использованием неактивированного песка, согласие с экспериментом достигается при $A_1 = 36,29$ МПа, $A_2 = 1,68$, $A_3 = 0,025$, $F_{y\max} = 0,36$.

При УФ-облучении песка меняется поверхность составляющих его частиц. При оптимальной активации, обеспечивающей наибольшую прочность бетона, эта поверхность становится в основном гидрофобной из-за дегидратации с последующим дегидроксилированием. Хотя некоторое количество гидрофильных силанольных центров остается, в целом гидрофильность поверхности при активации сильно уменьшается. Отражающая данную тенденцию, теоретическая зависимость прочности бетона от содержания активированного наполнителя, полученная по формуле 4, представлена на рис. 1 кривой 2. Согласие с экспериментом достигается при $A_1 = 36,29$ МПа, $A_2 = 0,32$, $A_3 = 0,025$, $F_{y\max} = 0,36$.

Таким образом, при переходе от описания применения неактивированного песка к описанию использования активированного песка A_2 -параметр гидрофильности существенно уменьшается.

На основе выражения (4) ΔR — изменение прочности бетона при активации с учетом неизменности факторов, выходящих на насыщение, описывается формулой (5).

$$\Delta R = R_a - R_n = (A_2^h - A_2^a)x(1-x). \quad (5)$$

Здесь R_a и R_n — прочности бетона, приготовленного с использованием и без использования активированного песка, A_2^h и A_2^a — параметры гидрофильности, используемые в модели для описания ситуаций применения неактивированного и активированного песка.

Теоретическая зависимость изменения прочности бетона от доли замещения цемента песком при УФ-облучении песка, полученные по формуле (5), представлена на рис. 4 сплошной линией.

$$\Delta R = R_a - R_n = (A_2^h - A_2^a)x(1-x).$$

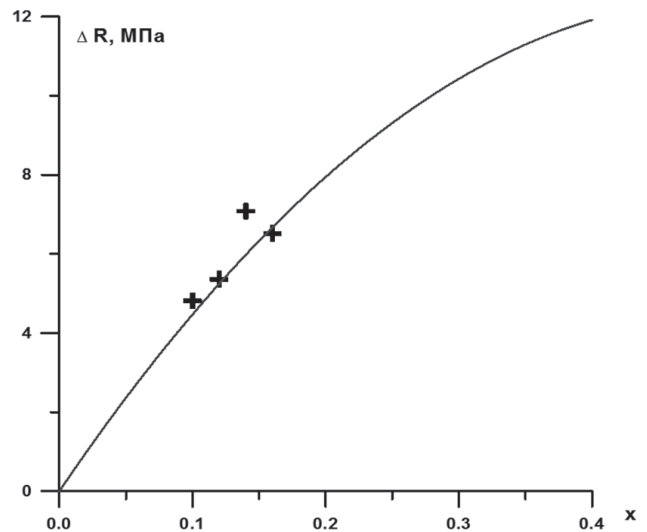


Рис. 4. Экспериментальная (знаки +) [11] и теоретическая (сплошная линия) зависимости изменения прочности бетона при активации песка от доли замещения цемента песком

Согласие с экспериментом достигается при $A_2^h = 1,68$, $A_2^a = 0,32$. Данные, представленные на рис. 4, показывают, что прирост прочности бетона благодаря активированию наполнителя повышается с увеличением его содержания.

Выводы. Несмотря на наличие тенденции уменьшения прочности бетона с ростом доли замещения цемента наполнителем увеличение прочности при активации песка наоборот растет при увеличении содержания замещающего песка. Поэтому УФ-облучение песка ослабляет эффект уменьшения прочности бетона с увеличением замещения вяжущего цемента наполнителем.

Проведенное теоретическое описание изменения зависимости прочности бетона от содержания песка при активации песка УФ излучением количественно подтверждает возмож-

ность объяснения поведения прочности исходя из уменьшения гидрофильности поверхности частиц наполнителя, что приводит к увеличению содержания свободной воды в цементном растворе и улучшению гидратации цемента. В рамках одной количественной модели можно учесть ряд факторов, влияющих на прочность цементного камня: 1) содержание связующего цемента, 2) степень гидрофильности поверхности частиц песка, 3) влияние катионного обмена и заполнение песком пустот в цементном камне, 4) достижение насыщения по последним двум аспектам.

Литература

1. Зарембо В.И. Использование слабых импульсов электрического тока в технологии изготовления бетонных и железобетонных изделий и сооружений. — Ч. 1 [Текст] / В.И. Зарембо, О.Л. Киселёва, А.А. Колесников, К.А. Суворов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. — 2004. — № 10. — С. 58–59.
2. Торлина Е.А. Электромагнитная активация цементного теста и пенобетонной смеси [Текст] / Е.А. Торлина, А.И. Шуйский, Г.А. Ткаченко, Х.С. Явруян, И.А. Филонов, Д.А. Фесенко // Вестник МГСУ. — 2012. — № 12. — С. 149–153.
3. Павлов А.Н. Прочность пенобетона при воздействии переменного электрического поля [Текст] / А.Н. Павлов, Ю.И. Гольцов, С.А. Стельмах, Е.М. Щербань // Научное обозрение. — 2015. — № 10. — С. 147–150.
4. Сударев Е.А. Интенсификация процессов гидратации и твердения цемента при механохимической и химической активации [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Е.А. Сударев. — Томск: ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ», 2012. — 188 с.
5. Шуйский А.И. Оптимизация составов вяжущих композиций на основе доменного шлака и суперпластификатора, активированных щелочью [Текст] / А.И. Шуйский, А.К. Халюшев, С.А. Стельмах, Е.М. Щербань, М.П. Нажуев // Научное обозрение. — 2016. — № 16. — С. 22–28.
6. Щербань Е.М. Эффективность электрофизической активации пенобетонных смесей [Электронный ресурс] / Е.М. Щербань, С.А. Стельмах, Ю.И. Гольцов, Х.С. Явруян // Инженерный вестник Дона. — 2013. — № 4. — URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2193>.
7. Ye Yu. Deep-ultraviolet Smith–Purcell radiation / Yu Ye, Fang Liu, Mengxuan Wang, Lixuan Tai, Kaiyu Cui, Xue Feng, Wei Zhang, and Yidong Huang // (2019) OSA Publishing 6 (5), pp. 592–597. DOI: 10.1364/OPTICA.6.000592.
8. König S. Ultraviolet extrapolations in finite oscillator bases / S. König, S.K. Bogner, R.J. Furnstahl, S.N. More, T. Papenbrock // (2014) Phys. Rev. C 90, 064007. DOI: 10.1103/PhysRevC.90.064007.
9. Cho Hee-Taek. Ultraviolet Light Sensor Based on an Azobenzene-polymer-capped Optical-fiber End / Hee-Taek Cho, Gyeong-Seo Seo, Ok-Rak Lim, Woojin Shin, Hee-Jin Jang, and Tae-Jung Ahn // (2018) OSA Publishing 2 (4), pp. 303–307. DOI: 10.1364/COPP.2.000303.
10. Srivastava Abhishek. Utilization of alternative sand for preparation of sustainable mortar: A review / Abhishek Srivastava, S.K. Singh // (2020) Journal of Cleaner Production 253. 119706. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119706.
11. Лукаш Е.А. Повышение эффективности бетонов за счет модифицирования поверхности наполнителей из техногенного сырья КМА [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Е.А. Лукаш. — Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2008. — 178 с.
12. Ядыкина В.В. Управление процессами формирования и качеством строительных композитов с учетом состояния поверхности дисперсного сырья [Текст] / В.В. Ядыкина. — М.: АСВ, 2009. — 374 с.
13. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 2 [Текст] / Р. Айлер. — М.: Мир, 1982. — 712 с.
14. Киселев А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений [Текст] / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. — М.: Наука. 1972. — 459 с.
15. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема [Текст] / Г.Д. Чукин. — М.: Паладин, Принта. 2008. — 172 с.

References

1. Zarembo V.I. Ispol'zovanie slabyh impul'sov elektricheskogo toka v tehnologii izgotovleniya betonnyh i zhelezobetonnyh izdeliy i sooruzheniy [The use of weak pulses of electric current in the technology of manufacturing concrete and reinforced concrete products and structures]. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tehnologii XXI veka* [Building materials, equipment, technologies of the XXI century]. 2004, I. 10, pp. 58–59.
2. Torlina E.A. Elektromagnitnaya aktivatsiya cementnogo testa i penobetonnoy smesi [Electromagnetic activation of cement paste and foam concrete mixture]. *Vestnik MGSU* [MGSU Bulletin]. 2012, I. 12, pp. 149–153.
3. Pavlov A.N. Prochnost' penobetona pri vozdeystvii peremennogo elektricheskogo polya [Strength of foam concrete when exposed to an alternating electric field]. *Nauchnoe obozrenie* [Scientific Review]. 2015, I. 10, pp. 147–150.

4. Sudarev E.A. *Intensifikatsiya processov gidratsii i tverdeniya cementa pri mehanohimicheskoy i himicheskoy aktivatsii. Kand. Diss.* [Intensification of the processes of hydration and hardening of cement during mechanochemical and chemical activation. Cand. Diss.]. Tomsk: FGBOU VPO «NI TPU» Publ. 2012. 188 p.
5. Shuyskiy A.I. Optimizatsiya sostavov vyazhushchih kompozitsiy na osnove domennogo shlaka i superplastifikatora, aktivirovannyh sheloch'yu [Optimization of binder compositions based on blast-furnace slag and superplasticizer, activated with alkali]. *Nauchnoe obozrenie* [Scientific review]. 2016, I. 16, pp. 22–28.
6. Shcherban' E.M. Effektivnost' elektrofizicheskoy aktivatsii penobetonnyh smesey [Efficiency of electrophysical activation of foam concrete mixtures]. *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering journal of Don]. 2013, I. 4. Available at: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2013/2193>.
7. Ye Yu. Deep-ultraviolet Smith–Purcell radiation / Yu Ye, Fang Liu, Mengxuan Wang, Lixuan Tai, Kaiyu Cui, Xue Feng, Wei Zhang, and Yidong Huang // (2019) OSA Publishing 6 (5), pp. 592–597. DOI: 10.1364/OPTICA.6.000592.
8. König S. Ultraviolet extrapolations in finite oscillator bases / S. König, S.K. Bogner, R.J. Furnstahl, S.N. More, T. Papenbrock // (2014) Phys. Rev. C 90, 064007. DOI: 10.1103/PhysRevC.90.064007.
9. Cho Hee-Taek. Ultraviolet Light Sensor Based on an Azobenzene-polymer-capped Optical-fiber End / Hee-Taek Cho, Gyeong-Seo Seo, Ok-Rak Lim, Woojin Shin, Hee-Jin Jang, and Tae-Jung Ahn // (2018) OSA Publishing 2 (4), pp. 303–307. DOI: 10.1364/COPP.2.000303.
10. Srivastava Abhishek. Utilization of alternative sand for preparation of sustainable mortar: A review / Abhishek Srivastava, S.K. Singh // (2020) Journal of Cleaner Production 253, 119706. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119706.
11. Lukash E.A. *Povyshenie effektivnosti betonov za schet modifitsirovaniya poverhnosti napolniteley iz tehnogennogo syr'ya KMA. Kand. Diss.* [Improving the efficiency of concretes by modifying the surface of fillers from technogenic raw materials KMA. Cand. Diss.]. Belgorod: BGTU im. V.G. Shukhova Publ. 2008. 178 p.
12. Yadykina V.V. *Upravlenie processami formirovaniya i kachestvom stroitel'nyh kompozitov s uchetom sostoyaniya poverhnosti dispersnogo syr'ya* [Management of the formation processes and the quality of building composites taking into account the state of the surface of dispersed raw materials]. Moscow: ASV Publ. 2009. 374 p.
13. Ayler R. *Himiya kremnezema* [Silica chemistry]. Moscow: Mir Publ. 1982. 712 p.
14. Kiselev A.V., Lygin V.I. *Infrakrasnye spektry poverhnostnyh soedineniy* [Infrared spectra of surface compounds]. Moscow: Nauka Publ. 1972. 459 p.
15. Chukin G.D. *Himiya poverhnosti i stroenie dispersnogo kremnezema* [Surface chemistry and structure of dispersed silica]. Moscow: Paladin Publ., OOO Printa Publ. 2008. 172 p.