

**ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА НА
КИНЕТИКУ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ИЗВЕСТКОВО-
КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Доценко Ю.В., асс., Шинкевич Е.С., д.т.н., проф.

*Одесская государственная академия строительства и
архитектуры, Украина*

Актуальность. Для современного жилищного строительства необходимы высококачественные, долговечные, экологически чистые материалы и изделия, которые обеспечивают комфорт и современный дизайн различных сооружений. В последнее время внедряются все новые и новые технологии, материалы и изделия, обеспечивающие минимальные затраты работ на стройплощадках и качественное жилье.

Но все же актуальными для получения высококачественных изделий с заданным уровнем свойств являются вопросы регулирования водородного показателя дисперсной среды и кинетики химических реакций.

Цель данного исследования: анализ влияния удельной поверхности кремнеземсодержащего компонента на процессы структурообразования активированных известково-кремнеземистых смесей для мелкозернистого бетона с учетом растворимости отдельных компонентов и величины водородного показателя дисперсной системы.

Объект исследования: активированные высокоподвижные известково-кремнеземистые дисперсные смеси, модифицированные щелочесодержащими добавками, для мелкозернистых бетонов.

Предмет: экспериментально-статистические закономерности изменения свойств активированных известково-кремнеземистых дисперсных систем под влиянием рецептурно-технологических факторов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Провести анализ информации по вопросу регулирования растворимости различных форм кремнезема и оксида кальция.
2. Выбор факторов и добавок, регулирующих кислотно-

щелочной баланс активированных известково-кремнеземистых дисперсных систем.

3. Анализ изменения растворимости активированных известково-кремнеземистых дисперсных систем под влиянием температуры и удельной поверхности кремнеземсодержащего компонента вяжущего.

4. Анализ изменения величины водородного показателя под влиянием удельной поверхности кремнеземсодержащего компонента вяжущего и добавок, регулирующих кислотно-щелочной баланс.

5. Анализ кинетики структурообразования активированной известково-кремнеземистой смеси для мелкозернистых бетонов под влиянием исследуемых факторов.

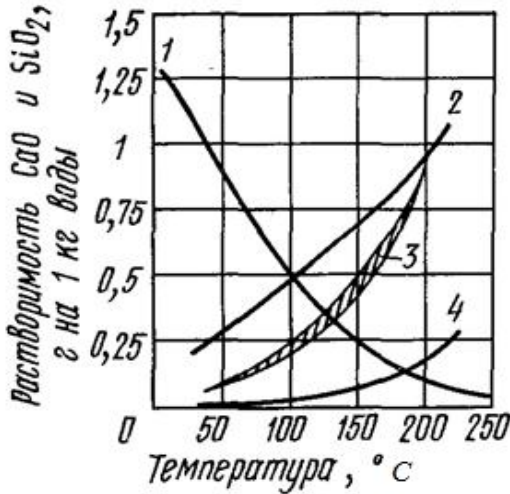
Кремнеземсодержащий компонент при нормальных условиях может существовать в виде кварца β -модификации, аморфного кремнезема и стекла. И растворимость всех модификаций кремнезема существенно отличается в зависимости от температуры [1], дисперсности, присутствия добавок различных солей, а также растворимость кремнезема зависит от водородного показателя среды, увеличиваясь с увеличением pH [2].

Еще в 1981 году Б. Н. Виноградов отметил, что поверхность кварца при тонком помоле аморфизуется и обладает даже при низких температурах значительной растворимостью, при чем растворимость аморфного кремнезема в несколько раз выше растворимости кристаллического кварца [3]. На рисунке 1 представлены графики влияния температуры на растворимость кремнеземсодержащих компонентов разных модификаций и с разной удельной поверхностью. Причем при обычных температурах растворимость извести значительно выше растворимости кремнезема, но при повышении температуры растворимость извести падает, а растворимость кремнезема значительно возрастает.

Таким образом, как видно из данных Б.Н Виноградова дисперсностью кремнеземсодержащих компонентов дисперсной системы возможно регулировать процесс растворимости.

В середине прошлого века К. Гото одним из первых изучил растворимость кремнезема в области pH 7—10 [5]. На рисунке 2 приведены зависимости растворимости кремнезема от температуры. Из графиков видно, что как с повышением величины водородного показателя, так и с повышением температуры - растворимость кремнезема увеличивается.

На первом этапе нами была исследована растворимость отдельных компонентов известково-кремнеземистого вяжущего, а так же установлены зависимости растворимости от температуры и величины водородного показателя.



Растворимость:

- 1 – CaO;
- 2 – аморфного SiO₂;
- 3 – кварца, молотого до удельной поверхности 200-300 м²/кг;
- 4 – кварцевого песка.

Рис.1. Растворимость отдельных компонентов дисперсной системы в зависимости от температуры

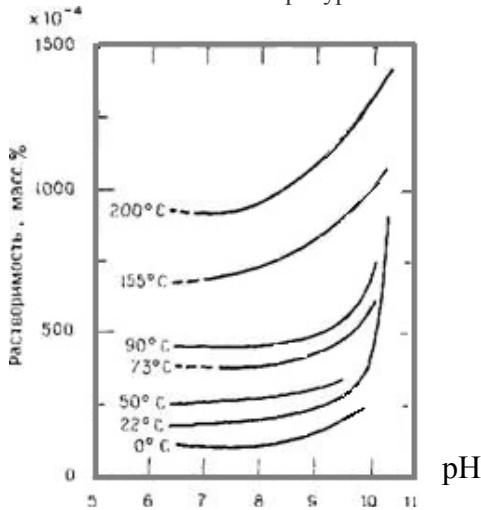
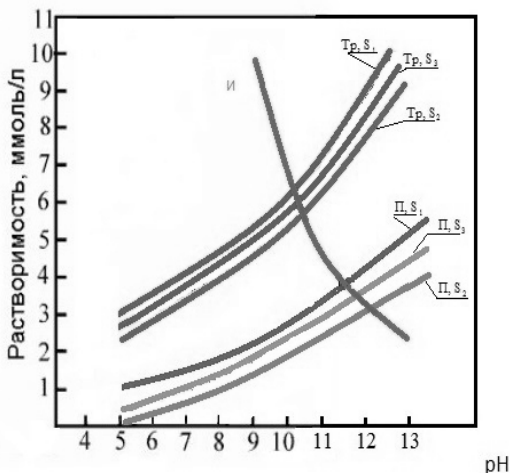


Рис. 2. Зависимость растворимости кремнезема от величины водородного показателя при разных температурах (по данным К. Гото).

Как видно из рисунка 3 на растворимость кремнеземсодержащего компонента влияет не только величина водородного показателя pH, но и удельная поверхность. Причем, стоит отметить, что лучше подвержены активации крупные частицы трепела и песка (с удельной поверхностью $S_1 = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$), что сократит расход электроэнергии при помоле, и в итоге положительно скажется на себестоимости готовой продукции.



И – известь
 Гр, S_1 – трепел с удельной поверхностью $400 \text{ м}^2/\text{кг}$;
 Гр, S_2 – трепел с удельной поверхностью $500 \text{ м}^2/\text{кг}$;
 Гр, S_3 – трепел с удельной поверхностью $600 \text{ м}^2/\text{кг}$;
 П, S_1 – песок с удельной поверхностью $400 \text{ м}^2/\text{кг}$;
 П, S_2 – песок с удельной поверхностью $500 \text{ м}^2/\text{кг}$;
 П, S_3 – песок с удельной поверхностью $600 \text{ м}^2/\text{кг}$

Рис.3. Влияние растворимости трепела и песка различной удельной поверхности ($S_1 = 400 \text{ м}^2/\text{кг}$, $S_2 = 500 \text{ м}^2/\text{кг}$, $S_3 = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$) на величину водородного показателя.

Также мы исследовали зависимость изменения величины водородного показателя активированной извести в присутствии щелочесодержащих добавок от температуры (рис.4), а также кремнеземсодержащего компонента (трепела и песка) с различной удельной поверхностью – $400, 500$ и $600 \text{ м}^2/\text{кг}$ (рис.5).

Как видно из графиков, приведенных ниже, с повышением температуры величина водородного показателя извести падает, а у кремнеземсодержащего компонента – возрастает, причем, чем выше удельная поверхность кремнеземсодержащего компонента,

тем больше значение водородного показателя. При удельной поверхности кремнеземсодержащего компонента $600\text{ м}^2/\text{кг}$ значение водородного показателя в среднем больше на 7-10%, чем при удельной поверхности $400\text{ м}^2/\text{кг}$.

С повышением температуры величина водородного показателя дисперсной системы на основе активированного трепела повышается в среднем в 1,5 раза, а дисперсной системы на основе активированного кварцевого песка – в 1,2 раза.

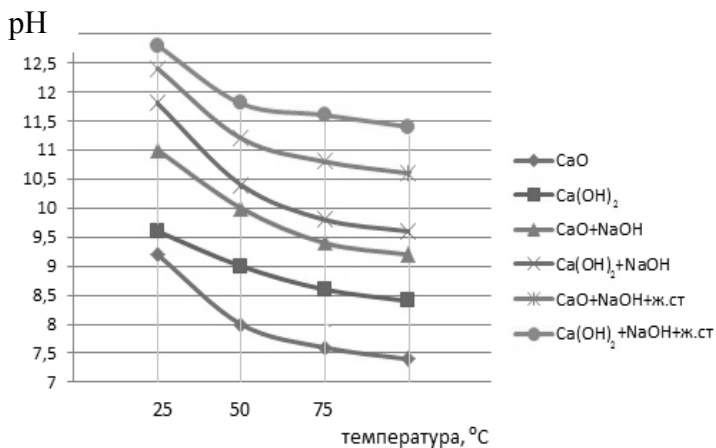


Рис. 4. Влияние температуры на величину водородного показателя извести в присутствии щелочных добавок различного вида

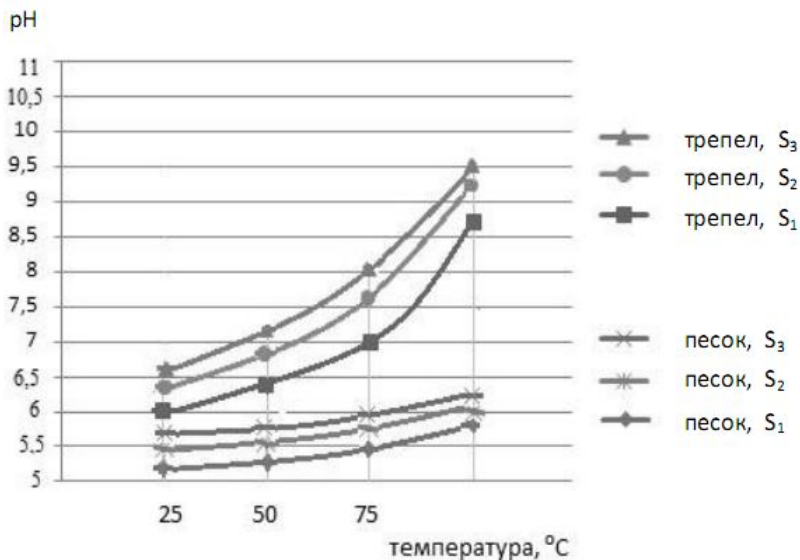


Рис. 5. Влияние температуры на величину водородного показателя кремнеземсодержащего компонента (трепела и песка) с различной удельной поверхностью ($S_1=400 \text{ м}^2/\text{кг}$, $S_2=500 \text{ м}^2/\text{кг}$, $S_3=600 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Известно, что все гидросиликаты кальция начинают отдавать известь в раствор при pH ниже 11. Это говорит о том, что продукты твердения в силикатном бетоне независимо от условий службы будут находиться в заведомо невыгодных условиях [6], так как будут иметь тенденцию к растворению, так как водородный показатель таких бетонов - 10,5. Поэтому целью исследования стало получение таких составов, величина водородного показателя которых была бы не ниже 11.

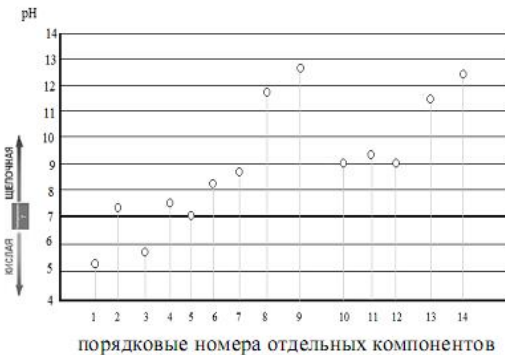
Водородный показатель pH – это один из основных рабочих показателей качества дисперсных систем, который во многом определяет характер и скорость протекания физических, химических и механо-химических процессов, происходящих внутри таких систем, а следовательно именно от него зависит основность и вид образующихся гидросиликатов кальция.

Контроль уровня водородного показателя pH важен на всех стадиях структурообразования и эксплуатации, так как от его

смещения зависят итоговые свойства строительных композитов, а следовательно и долговечность конструкций из таких материалов. Меняя соотношения компонентов дисперсных систем, дисперсность кремнеземсодержащего компонента в известково-кремнеземистом вяжущем, или же добавляя определенные неорганические добавки, можно существенно изменять кислотно-щелочной баланс системы.

На следующей стадии исследования был проведен ряд вспомогательных предварительных экспериментов по определению значений водородного показателя отдельных компонентов смеси, которые представлены на рисунке 6. Для определения водородного показателя в данном исследовании использовался потенциометрический метод. Для проведения эксперимента был использован электронный прибор РН-G13М.

Для оценки влияния удельной поверхности кремнеземсодержащего компонента на величину водородного показателя, а следовательно, и на кинетику структурообразования, был проведен ряд шестифакторных экспериментов по 24-точечному плану вида «треугольники на кубе» типа МТQ [7]. В планах одновременно варьируются три зависимых (смесевых) и три независимых фактора состава. В качестве трех независимых факторов в экспериментах изменялось содержание неорганических добавок: щелочи - NaOH – (0,5÷1)% от массы вяжущего, жидкого стекла – (1÷5)% и гипса - CaSO₄·2H₂O – (2÷4)%. В качестве трех смесевых факторов фиксировалась удельная поверхность кремнеземсодержащего компонента - трепела на уровнях: $v_1=S_1=400$ м²/кг, $v_2=S_2=500$ м²/кг, $v_3=S_3=600$ м²/кг. Эти факторы связаны линейной зависимостью: $v_1+v_2+v_3=1$.



- 1 – песок
- 2 – песок + ж.ст.
- 3 – трепел
- 4 – песок + NaOH
- 5 – вода
- 6 – трепел + ж.ст.
- 7 – трепел + NaOH
- 8 – песок + ж.ст. + NaOH
- 9 – трепел + ж.ст. + NaOH
- 10 – жидкое стекло (ж.ст.)
- 11 – щелочь (NaOH)
- 12 – известь (Ca(OH)₂)
- 13 – Ca(OH)₂ + NaOH
- 14 – Ca(OH)₂ + ж.ст. + NaOH

Рис. 6. Значения величины рН для отдельных активированных компонентов известково-кремнеземистых дисперсных систем

Для достижения поставленной цели замеры величины водородного показателя рН проводились через определенные временные интервалы: в процессе механохимической активации – каждые 30 сек.; в процессе структурообразования – каждые 30 мин, а также в момент начала и конца схватывания. Далее замеры водородного показателя проводились уже в затвердевшей силикатной матрице через 1, 2 и 3 года.

По результатам эксперимента рассчитаны экспериментально-статистические (ЭС) модели, которые позволили оценить влияние добавок и дисперсности кремнеземистого компонента на величину показателя рН дисперсных систем и построить кинетические кривые изменения показателя рН среды.

Приведенная ниже модель (1) описывает изменение величины водородного показателя рН под влиянием удельной поверхности ($S_1=400 \text{ м}^2/\text{кг}$, $S_2=500 \text{ м}^2/\text{кг}$, $S_3=600 \text{ м}^2/\text{кг}$), жидкого стекла, щелочи и гипса.

$$\begin{aligned}
 Y = & +1.25v_1v_3 + 1.235v_3 + 4.13v_2v_3 \\
 & \pm 0.11x_4^2 \pm 0x_4x_5 \\
 & \pm 0x_5^2 \pm 0x_4x_6 \\
 & +0.03x_6^2 + 0.08x_5x_6 \\
 & \pm 0v_1 \pm 0v_1v_2 \pm 0.192v_1x_4 + 1.063v_1x_5 \pm 0v_1x_6 \\
 & -0.540v_2x_4 \pm 0v_2x_5 + 0.676v_2x_6 \quad (1) \\
 & \pm 0v_3x_4 \pm 0v_3x_5 \pm 0v_3x_6
 \end{aligned}$$

Анализ ЭС моделей показал, что с увеличением удельной поверхности активированного кремнеземистого компонента с $400 \text{ м}^2/\text{кг}$ до $600 \text{ м}^2/\text{кг}$ показатель ΔpH изменяется от 0,5 до 1 в зависимости от времени процесса структурообразования, причем с увеличением времени структурообразования этот интервал сокращается. Данный факт свидетельствует о возможности регулирования показателя рН дисперсных систем за счет разной дисперсности активированного трепела. Учитывая, что общая тенденция влияния добавок на рН сохраняется, следовательно нет необходимости измельчать кремнеземистый компонент вяжущего, в данном случае, до удельной поверхности более $400 \text{ м}^2/\text{кг}$.

По результатам ЭС моделирования, в фиксированные моменты времени, построенные графики кинетики изменения водородного

показателя рН-смесей под влиянием удельной поверхности кремнеземсодержащего компонента (рис.7).

рН

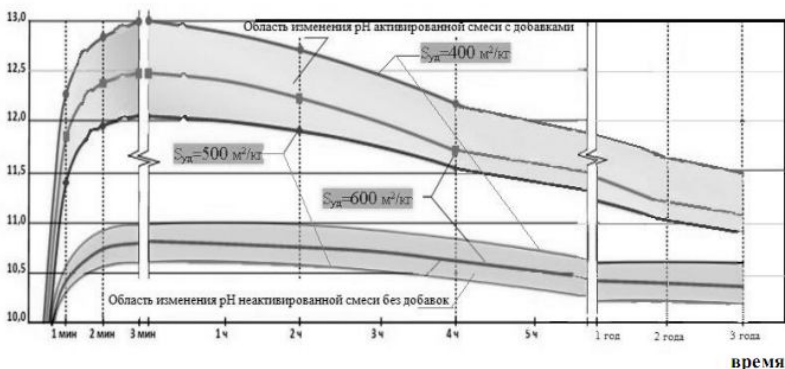


Рис.7. Влияние дисперсности кремнеземсодержащего компонента на кинетику изменения водородного показателя дисперсных систем

На графике выделена область возможного изменения величины водородного показателя рН активированной смеси под влиянием удельной поверхности кремнеземсодержащего компонента в присутствии добавок. В качестве эталонной приведена область изменения рН смеси без неорганических добавок. Как видно из графика, комплекс добавок повышает уровень водородного показателя рН активированной известково-кремнеземистой смеси до заданного уровня, в частности – по истечении 3-х лет величина рН в среднем выше на 10%.

Выводы

Проведен анализ литературных источников по вопросам изменения растворимости и водородного показателя различных форм SiO_2 и CaO , на основании которого были сформулированы основные направления настоящего исследования систем.

Проанализировано изменение растворимости как известкового, так и кремнеземистого компонента в условиях изменения кислотно-щелочного баланса активированной дисперсной системы под влиянием температуры и удельной поверхности кремнеземсодержащего компонента вяжущего. С повышением

величины водородного показателя растворимость трепела и песка увеличиваются, причем трепела – в 3,5-4 раза, а песка – в 3 раза.

Рассчитаны экспериментально-статистические зависимости, которые описывают изменение растворимости и водородного показателя, под влиянием удельной поверхности кремнеземсодержащего компонента, содержания добавок жидкого стекла, щелочи и гипса.

Проанализирована кинетика структурообразования активированной известково-кремнеземистой смеси для мелкозернистых бетонов под влиянием удельной поверхности трепела и щелочесодержащих добавок.

Показано изменение во времени величины водородного показателя активированных дисперсных систем на трепеле с различной удельной поверхностью ($S_1=400 \text{ м}^2/\text{кг}$, $S_2=500 \text{ м}^2/\text{кг}$, $S_3=600 \text{ м}^2/\text{кг}$) с добавками, регулирующими кислотно-щелочной баланс, и без добавок. Показано, что активация добавки трепела аморфно-кристаллической структуры в комплексе со щелочесодержащими добавками обеспечивает необходимый заданный уровень водородного показателя $\text{pH} > 11$. Данный уровень pH обеспечивает высокую долговечность, водо- и морозостойкость гидросиликатов кальция в исследованном периоде времени (3 года).

Summary

In this paper, based on field experiment sand computation analyzes trend in the kinetic of hydrogen index activated and unactivated disperse systems, depending on the specific surface area of silica-containing component and the content of mineral additives. The dependencies of solubility of the individual components of the temperature and the pH value.

Литература

1. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона / Пер. с нем. – Тулаганова А., Под.ред. Кривенко П.В. – Киев, 2004. – 301с.
2. Klemm W. Flat Review of German Science 1939-1946, part I, Inorganic Chemistry, Washington, 1948.
3. Виноградов Б.Н. Заполнители для бетона, М. Стройиздат, 1981, с.220.
4. Айлер Р. Химия кремнезема в 2-х частях, М. Мир, 1982,

с.1547.

5. G. Okamoto, T. Okura, K. Goto. The chemistry of silicic acid, 1957, с.204.–100 с.

6. Бабушкин В.И., Мчедлов-Петросян О.П. Силикатные водостойкие изделия. – К:Госстройиздат, 1962.

7. Экспериментально-статистические модели в компьютерном материаловедении / В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко // Физико-химические проблемы строительного материаловедения: Мат-лы науч. чтений памяти О.П. Мчедлова-Петросяна. – Харьков, 1998.-С.36.

8. Влияние неорганических добавок на кинетику твердения известково-кремнеземистых композитов / Е.С. Шинкевич, Е.С. Луцкий, Ю.В. Доценко, А.Б. Тымняк // Вісник ОДАБА. – Одеса, 2010. – С. 345-350.

9. Энергоэффективные стеновые композиты на основе силикатной поризованной матрицы / Е.С. Шинкевич, Ю.В. Доценко // Зб.наук.праць "Будівельні конструкції". - Київ, 2014. - С. 218-224.