

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА КИНЕТИКУ ТВЕРДЕНИЯ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ КОМПОЗИТОВ

Шинкевич Е.С., *д.т.н., проф.*, Луцкий Е.С., *к.т.н., с.н.с.*, Доценко Ю.В., *асп.*,
Тымняк А.Б., *асп.*, Нижник И.Н. *маг.*

Одесская государственная академия строительства и архитектуры, Украина

Для современного жилищного строительства необходимы высококачественные, долговечные, экологически чистые материалы и изделия, которые обеспечивают комфорт и современный дизайн различных сооружений. В последнее время изменились подходы непосредственно к процессу строительства, в частности, внедряются новые технологии, материалы и изделия, обеспечивающие минимальные затраты работ на стройплощадках и качественное жилье. Сегодня около двухсот отечественных предприятий занимаются производством штучных стеновых изделий. Большинство из них специализируются на выпуске силикатных кирпичей и газосиликатных блоков. Причем, спрос на эти виды изделий, по прогнозам специалистов, будет возрастать.

Актуальными для получения высококачественных изделий с заданным уровнем свойств являются вопросы регулирования водородного показателя дисперсной среды и кинетики химических реакций за счет применения добавок различного вида. Известно, что все гидросиликаты кальция начинают отдавать известь в раствор при рН ниже 11. Таким образом, это значение рН является нижней границей существования кальциевых гидратов. Поэтому все процессы, приводящие к понижению концентрации водородных ионов, создают условия, способствующие разрушению составных частей затвердевшего бетона. В силикатных бетонах после автоклавной обработки рН равно 11-10,5. Это показывает, что продукты твердения в силикатном бетоне после окончания автоклавной обработки независимо от условий службы будут находиться в невыгодных условиях, ибо будут иметь тенденцию к растворению, особенно в проточной воде [1].

Кремнезем при нормальных условиях может существовать в виде кварца (β -модификация), аморфного кремнезема и стекла. Основной характеристикой системы кремнезем-вода является тенденция двуокиси кремния образовывать коллоидные растворы или гидратированные массы. До сих пор отчетливо не определена молекулярная форма, в которой кремнезем существует в растворе и еще не выяснены факторы, определяющие растворимость различных его форм.

Растворимость аморфного SiO_2 и кварца в зависимости от температуры существенно отличается [2]. Наиболее устойчивой при комнатной температуре является структура кварца. Это объясняет его меньшую растворимость. Под давлением в автоклаве кварц фактически не растворяется при температуре ниже 150°C , а выше этой температуры растворимость его возрастает с температурой линейно. Растворимость аморфного кремнезема является более высокой, чем у кварца [3, 4, 5, 6] и при нормальной температуре составляет 0,01-0,015%, а при 94°C - 0,04%. Кроме этого, растворимость кремниевой кислоты уменьшается в присутствии добавок различных солей [7]. Известно, что стоячая дистиллированная вода не разрушает силикатных изделий, а проточная разрушает. В жестких водах силикатные материалы более устойчивы, чем в мягких.

Растворимость кремнезема зависит также от рН среды, увеличиваясь с увеличением рН [8]. Водородный показатель рН - один из важнейших рабочих показателей качества дисперсных систем, во многом определяющих характер физических, химических, в том числе и механо-химических процессов, происходящих внутри этих систем.

Контроль уровня водородного показателя рН важен на всех стадиях структурообразования, так как его смещение в ту или иную сторону может существенно сказаться на свойствах строительных композитов. В зависимости от величины

водородного показателя рН может изменяться скорость протекания химических реакций, в частности, изменяя соотношения компонентов в известково-кремнеземистом вяжущем, можно смещать равновесие в системе в ту или иную сторону, что будет определять основность и вид гидросиликатов кальция.

Предметом исследований является экспериментально-статистическое моделирование изменения водородного показателя рН в процессе кинетики структурообразования.

Объект исследования – мелкозернистые высокоподвижные и литые силикатобетонные смеси, полученные на основе комплексной активации высококонцентрированных известково-кремнеземистых дисперсных систем.

Цель исследования – анализ влияния неорганических добавок на кинетику химических реакций в известково-кремнеземистых дисперсных системах.

Для достижения поставленной цели были проведен шести факторный эксперимент по 24-точечному плану вида «треугольники на кубе» типа МТQ. В плане одновременно варьируются три зависимых (смесевых) и три независимых фактора состава. В качестве трех независимых факторов в экспериментах изменялось содержание неорганических добавок: NaOH – (0÷1)% от м.в., SiO₂^{аморф} – (0÷5)% и CaSO₄·2H₂O – (0÷5)%. В качестве трех смесевых факторов фиксировалась удельная поверхность кремнеземистого компонента 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: $v_1+v_2+v_3=1$.

В данном исследовании для измерения рН использовался потенциометрический метод, который намного точнее, лишен в значительной мере многих недостатков, присущих другим методам. Для проведения эксперимента был использован электронный прибор

РН-G13M, предназначенный для высокоточного лабораторного измерения уровня водородного показателя рН – погрешность измерения составляет 0,01%.

Замеры рН проводились через определенные временные интервалы: в процессе механохимической активации – каждые 30 сек.; в процессе структурообразования – каждые 30 мин а также в момент начала схватывания.

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.

Анализ ЭС моделей показал, что в момент прекращения механоактивации под влиянием исследуемых шести факторов водородный показатель смеси может максимально варьироваться в пределах от рН 12,1 до рН 13, что составляет 7% (рис.1а).

С увеличением удельной поверхности кремнеземистый компонент с 400 м²/кг до 600 м²/кг максимальные и минимальные показатели рН практически не изменяются, но промежуточные значение рН могут регулироваться удельной поверхностью кремнеземистого компонента (рис.1б). Учитывая, что общая тенденция влияния добавок на рН сохраняется, следовательно нет необходимости измельчать кремнеземистый компонент вяжущего, в данном случае, до удельной поверхности более 400 м²/кг.

Через четыре часа после момента прекращения механоактивации показатель рН среды уменьшается на 6,5; 8,4 и 8 процентов соответственно для $S_{уд}=400$; 500 и 600 м²/кг.

С увеличением удельной поверхности кремнеземистого компонента с 400 м²/кг до 600 м²/кг максимальные и минимальные показатели рН практически не изменяются. Направление градиента изменения рН для всех графиков идентично.

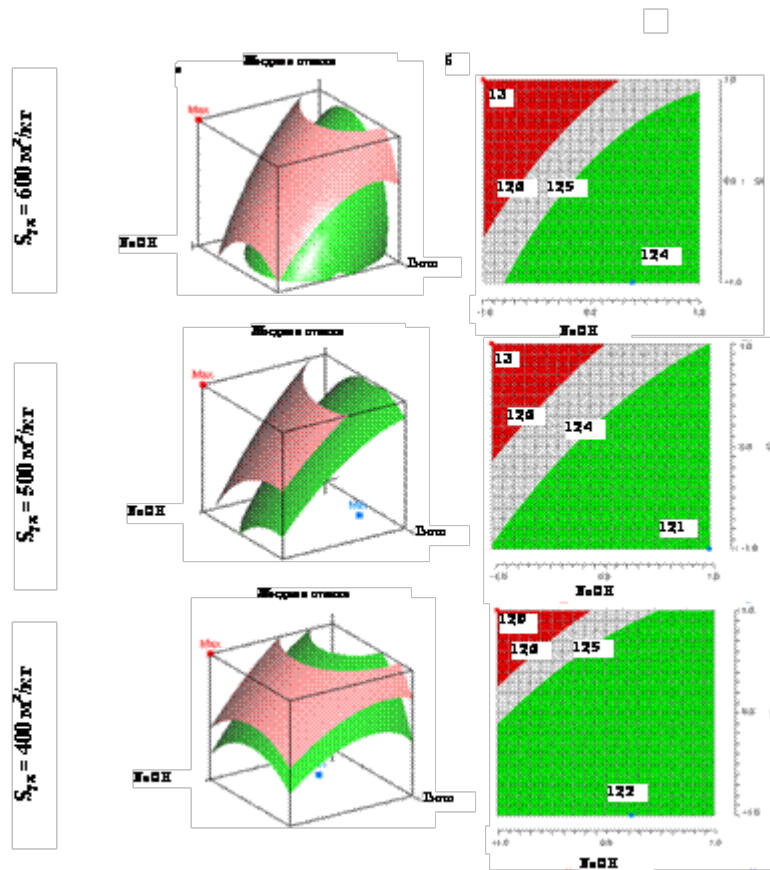


Рис.1. Влияние неорганических добавок на водородный показатель pH неавтоклавных известково-кремнеземистых композитов.

Анализируя однофакторные графики можно отметить что общая тенденция изменения значения водородного показателя pH под влиянием добавки NaOH сохраняется. Однако степень щелочности среды уменьшается (рис.2).

По результатам ЭС моделирования, в фиксированные моменты времени, построенные графики кинетики изменения водородного показателя pH-смесей под влиянием исследуемых неорганических добавок различного вида (рис.3).

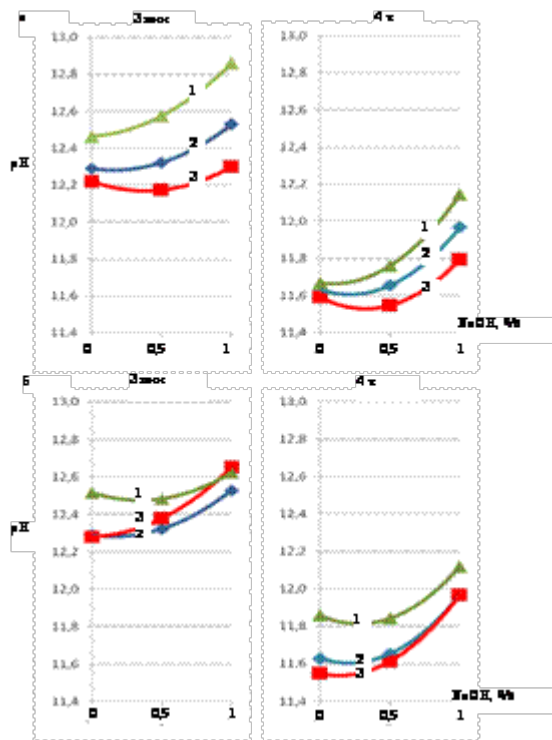


Рис.2. Влияние неорганических добавок (а - $\text{SiO}_2^{\text{аморф}}$; б - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) на водородный показатель рН неавтоклавных известково-кремнеземистых композитов:

- 1 – содержание добавки 5%;
- 2 – содержание добавки 2,5%;
- 3 – содержание добавки 0%

На графике выделена область возможного изменения рН смеси под влиянием неорганических добавок. В качестве эталонной приведена кривая изменения рН смеси без неорганических добавок, содержащей кремнеземистый компонент $S_{\text{уд}} = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$. Как видно из графика, комплекс исследуемых добавок повышает уровень рН смеси, в частности в момент прекращения механоактивации, для состава с $S_{\text{уд}} = 600 \text{ м}^2/\text{кг}$ рН повышается с 10,8 до 12,5, что составляет 13,5%.

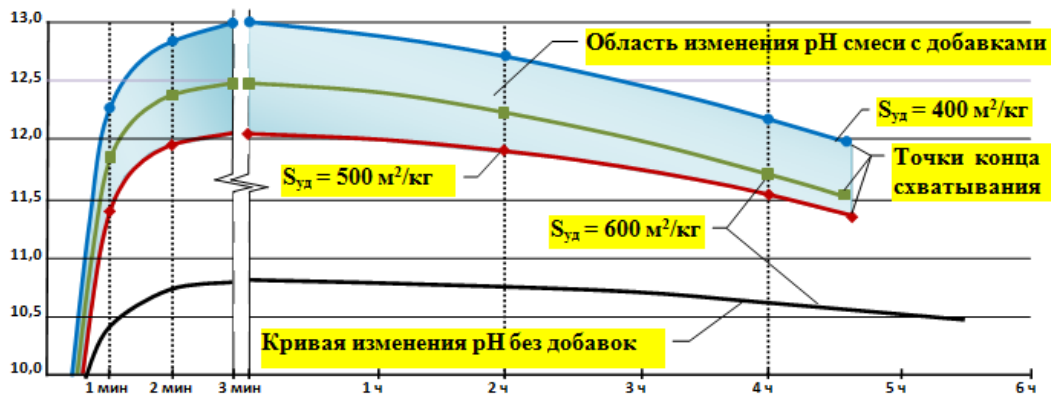


Рис. 3. Влияние неорганических добавок на кинетику изменения водородного показателя рН неавтоклавных известково-кремнеземистых композитов.

Заклучение. Показана возможность регулирования, в том числе повышения, при необходимости, значений показателя рН известково-кремнеземистых смесей за счет неорганических добавок. Проанализированы тенденции изменения кинетики водородного показателя известково-кремнеземистых смесей с учетом дисперсности кремнеземистого компонента вяжущего.

SUMMARY

In work the analysis of an opportunity of regulation of values of an index pH mechanically activated lime-silica mixes due to inorganic additives is lead. Tendencies of change of a kinetic of a of hydrogen ion exponent of lime-silica mixes in view of dispersiveness of silica component of binder are analyzed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушкин В.И., Мчедлов-Петросян О.П. Силикатные водостойие изделия. – К:Госстройиздат, 1962. – 100 с.
2. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона / Пер. с нем. – Тулаганова А., Под. ред. Кривенко П.В. – Киев, 2004. – 301с.
3. Gardner L.U. American Institute Mining Metallurge Engeneering Techn. Publication N 929, 7 (1938)
4. Jephcott C.M., Johnston J.H. Archiv Ind. Hyd. And Occupational Med., I, p. 323-340 (1950)
5. Lenher V. Journal of the American Chemical Society. 43, p. 391-396 (1921)
6. Strucman C. Zeibigs Annals Chem., 94, p. 341 (1855)
7. Пирютко М.М. О растворимости кремниевой кислоті в рас творах солей. Известия АН СССР, Отл. Хим. Наук, 1959, № 12.
8. Klemm W. Flat Reviev of German Science 1939-1946, part I, Inorganic Chemistry, Washington, 1948.