

О МИНЕРАЛОГЕННОЙ ИНЖЕНЕРИИ В БЕТОНОВЕДЕНИИ

Кучеренко А.А., д.т.н., проф.,
Албу Хасан Ахмед Мосуа Абдулхади, аспирант

*Одесская государственная академия строительства и
архитектуры, Украина*

Гипотеза: высокий тепловой эффект гидратации извести и высокую щёлочность среды можно *использовать*, если комовую известь гасить водными растворами активных веществ, энергией межатомных связей которых больше энергии межатомных связей исходного сырья СаО и Н₂О.

Практическую реализацию основ минералогенной инженерии [1] целесообразнее вести на мономинеральном известковом вяжущем. Процесс гашения комовой извести водой сопровождается возникновением щелочной среды ($\text{pH} \geq 12$), высокой температуры (до 100⁰С и выше) и тепловыделением (65,5 кДж/моль). Эти важные термодинамические характеристики можно назвать «отходом» производства, так как практически не используются как вторичные полезные ресурсы. А между тем щелочная среда способна электронейтральную частицу (молекулу, кристалл и др.) превратить в активную (электроразряженную, аморфную). Увеличение температуры – это и ускорение химических реакций в среде гашения комовой извести. А тепловыделение при гашении извести – это объёмная тепловая обработка, вызывающая цепную реакцию реагирующих веществ, а не от поверхности вглубь и длительно во времени как при обычной тепловой обработке изделий. Умение управлять этими процессами – в идеале это значит воздушное вяжущее, на базе которых получают бетоны низких прочности и водостойкости, превратить в гидравлическое – более прочное и водостойкое.

Наша задача внедрить в систему этих процессов вещество, изменяющее термодинамические характеристики системы и получить новообразования, повышающие прочность и водостойкость бетона на известковом вяжущем. Такое вещество не обязательно должно быть активным, т.к. активна (щёлочность, температура, тепло) среда, в которую он внедряется и которая его

активизирует. Главных два требования: вещество должно хорошо растворяться в воде, а водный раствор его иметь достаточную однородность его распределения и энергия межатомных связей его должна быть больше энергии межатомных связей CaO (Ca–O около 1062 кДж/моль) и H₂O (H–O около 459 кДж/моль). Водным раствором выбранного вещества должны гасить комовую известь. Этим требованиям отвечает атом кремния с энергией связи Si–O 1861 кДж/моль. Он широко распространён: кремнийорганические жидкости, водные растворы жидкого стекла, кремнефтористый натрий и др.

В работе в качестве модификатора воды принято натриевое жидкое стекло – Na₂SiO₃. Оно даёт сильнощелочную среду [2] и подкисленный SiO₂: Na₂SiO₃+H₂O=2NaOH+SiO₂. Его концентрация в воде изменяет степень ионизации (по данным электросопротивления) и pH среды, рис.1а. Изменением его концентрации можно регулировать и скорость гашения извести, рис. 1б.

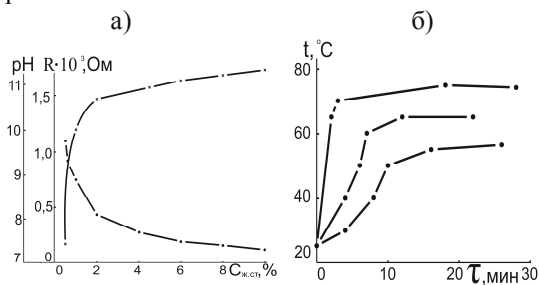


Рис. 1. Влияние концентрации водного раствора жидкого стекла на величины: а) pH среды (x) и электросопротивление её(•) и б) изменение скорости гидратации

при гашении комовой извести водой (верхняя кривая), водным раствором концентрации 1% (средняя) и 3% (нижняя кривая).

В связи с этим изучена структура контрольного и исследуемого известкового камня, твердевших 4 месяца. Контрольные образцы изготовлены на базе известкового теста, полученного после гашения комовой извести водой. Исследуемые образцы, в отличие от контрольных, готовились с применением аналогичного теста, но полученного гашением комовой извести водным раствором жидкого стекла концентрацией 6%. Анализ достоинств и недостатков исследуемого материала сравнивали с аналогичными контрольных образцов. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре рентгеновском ДРОН-4.0.

Качественный фазовый анализ проведён сравнением с табличными данными межплоскостных расстояний и их интенсивности, полученных при расшифровке дифрактограмм, рис. 2. Надёжность идентификации фазы обеспечена совпадением на дифрактограммах не менее трёх наиболее интенсивных её линий. В исследованиях сняты дифрактограммы в интервале углов от 5 до 65°. Для анализа отобраны дифрактограммы с насыщенным количеством новообразований в диапазоне углов поворота 15-50°. Это позволило выявить вид и количество новообразований. В контрольных образцах возникли новообразования: портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кальцит CaCO_3 , рис. 2а. В исследуемых, - добавочно возникает новое вещество – арагонит, рис. 2б.

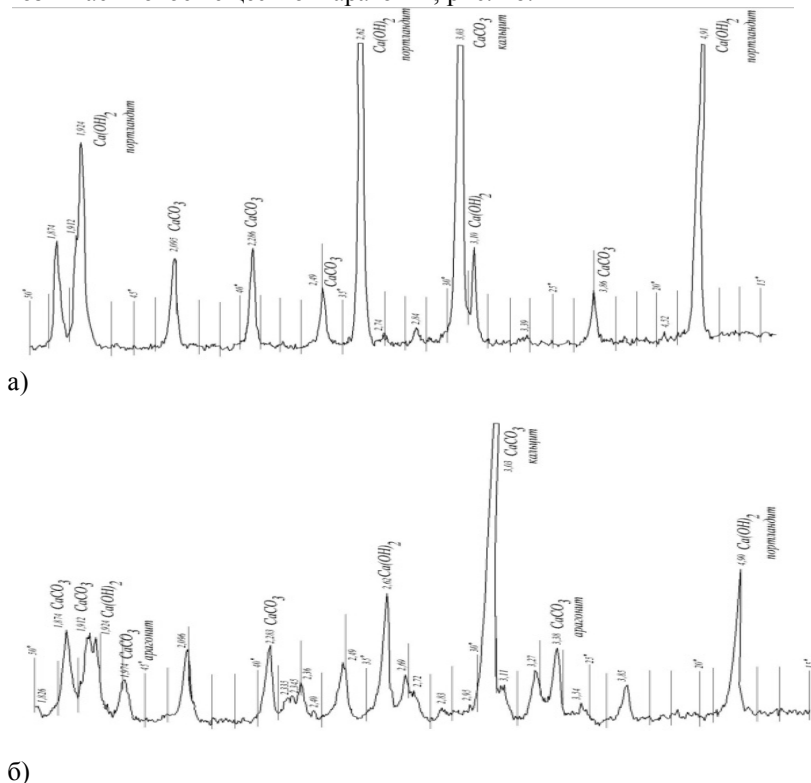


Рис. 2. Дифрактограммы новообразований камня, изготовленного на извести гашеной водой (а) и с водным раствором жидкого стекла (б)

Качественный и количественный составы новообразований в виде минералов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Качественный и количественный состав новообразований известкового камня

Гашение извести	Вид и количество новообразований			
	Кальцит	Арагонит	Портландит	Ca(OH) ₂
водой	8	–	3	2
раствором	11	2	1	4

Здесь известковое вяжущее в виде Ca(OH)₂ учтено как вещество не вступившее в реакцию, а портландит, имеющий химическую формулу тоже в виде Ca(OH)₂, но бруситовой структуры из плоских листов с плотной гексогональной упаковкой прочностью до 3,5 МПа [3], – как твёрдое вещество. Отличительный признак в том, что модификация воды жидким стеклом меняет это соотношение: при гашении водой возникает больше портландита, а водным раствором жидкого стекла – больше Ca(OH)₂.

Эффективность модификации воды для гашения извести заметна и по большому в 1,6 раза образованию количества кальцита. Однако знаковым надо признать то, что гашение комовой извести водным раствором жидкого стекла и последующее затворение её водой позволили получить известковый камень, в составе которого возникло новое вещество – арагонит. Это отвечает литературным данным [4], по которым определена его характеристика и, в сопоставлении с традиционным новообразованием – кальцитом, - приведена в таблице 2.

Таблица 2. Отличительные характеристики новообразований известкового вяжущего

Наименование свойств	Кальцита	Арагонита
Химическая формула	CaCO ₃	4[CaCO ₃]
Плотность, г/см ³	2,71	2,95
Твёрдость	2,7 – 3,2	3,5 – 4,0
Структура кристаллическая	кубическая	ромбическая

Сравнительно с кальцитом, плотность арагонита больше на 9%, а твёрдость – на 25-30% [4]. Известно, что понижение пористости (т.е. повышение плотности) на 1% ведёт к повышению прочности

бетона на 5%. Если учесть важность этих цифр, то можно понять и актуальность работы, особенно в части управления этими процессами.

Количественно разница в атомарном содержании кристаллов кальцита и кристаллов арагонита вызывает соответствующие изменения и в энергетическом потенциале их межатомных связей. Химическая формула арагонита, включающая четыре кристалла CaCO_3 , как единое сплошное тело, имеет поверхностей раздела практически в 4 раза меньше, сравнительно с суммой поверхностей раздела 4-х одиночных кристаллов кальцита. Это преимущество должно повысить прочность бетона, так как она определяется прочностью известкового камня, заполнителя и их контакта, а здесь контакт на молекулярном уровне.

Качественные характеристики арагонита изучены с использованием структурной формулы его, которая нами разработана и приведена на рис. 3:

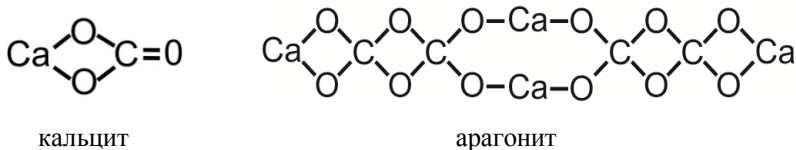


Рис. 3. Структурные формулы новообразований

Структура арагонита похожа на структуру кальцита. Арагонит получен в среде, характеризующейся высокой степенью щёлочности, высокой температурой и кислотным SiO_2 . В результате сочетания этих параметров возникает новая среда. Она благоприятна для изоморфизма CaCO_3 , в результате чего возникает арагонит. Его структурная формула свидетельствует о «сшивке» четырёх кристаллов CaCO_3 , что подтверждает выдвинутую нами гипотезу. В наших исследованиях жидкое стекло Na_2SiO_3 с сильной энергией связи $\text{Si}-\text{O}$ и в повышенной щелочной среде, очевидно, расщепляет двойную жёсткую, связь $\text{C}=\text{O}$, рис 2, в кристаллах CaCO_3 , что ведёт к изоморфизму, т.е. образованию смешанных групповых соединений кристаллов кальцита.

Известно, что чем выше величина межатомных связей, тем короче длина межатомных связей, тем плотнее твёрдое тело и тем прочнее оно. Поэтому важно сравнить термодинамические характеристики арагонита и кальцита. Расчёт энергии межатомных связей минералов затвердевшего известкового вяжущего приведён в таблице 3.

Таблица 3. Расчёт общей энергии межатомных связей новообразований известкового вяжущего

Наименование минералов	Межатомная связь		Количество, шт		Общая энергия связей, кДж/моль
	вид	энергия, кДж/моль	вида связей	минералов	
Гашение комовой извести водой					
Ca(OH) ₂	Ca-O	1140	2	5	11400
	H-O	459	2	5	4590
Итого энергии межатомных связей Ca(OH) ₂					15990
Ca(CO) ₃	Ca-O	1184	2	8	18944
	C-O	383	2	8	6128
	C=O	744	1	8	5952
Итого энергии межатомных связей кальцита					31024
Всего энергии межатомных связей новообразований					47014

Продолжение таблицы 3

Наименование минералов	Межатомная связь		Количество, шт		Общая энергия связей, кДж/моль
	вид	энергия, кДж/моль	вида связей	минералов	
Гашение комовой извести водным раствором жидкого стекла					
Ca(OH) ₂				5	15990
Ca(CO) ₃				11	42658
4[Ca(CO) ₃]	Ca-O	1184	8	2	18944
	C-O	383	16	2	12256
Итого энергии межатомных связей арагонита					31200
Всего энергии межатомных связей новообразований					89672

Общая энергия межатомных связей кристалла арагонита на 176 кДж/моль, т.е. на 1% больше, чем у кальцита. Эта энергия достаточно велика, если учесть, что 1 г-моль извести-кипелки при гашении выделяет 65,5 кДж тепла, чего достаточно для повышения температуры среды выше 100⁰С. Кроме того, по данным рентгенофазового анализа общая энергия межатомных связей всех возникших новообразований, при прочих постоянных параметрах, в 1,9 раза выше (89672 против 47014 кДж/моль) когда комовую известь гасят водным раствором жидкого стекла, а не водой.

В случае стабилизации или гибридизации энергии межатомных связей в новообразованиях на 1 связь в среднем приходится

(4014:60=783,6 кДж/моль) при гашении извести водой и (89672:123= 729 кДж/моль) – водным раствором жидкого стекла.

Выводы

Таким образом, гашение комовой извести водным раствором активных веществ ведёт к изоморфизму CaCO_3 : в нашем случае к образованию смешанных групповых, полиморфных соединений кристаллов кальцита в виде арагонита с лучшими физико-механическими свойствами. Разработана структурная формула арагонита. Подтверждена рабочая гипотеза. Общая энергия межатомных связей новообразований с арагонитом в 1,9 раза выше, чем только с кальцитом. Рационально использовано вторичное «сырьё» в виде высокого теплового эффекта гашения комовой извести и щёлочности, среда которых благоприятна для полиморфизма реагирующих веществ.

Summary

Hypothesis: high thermal effect of hydration of lime with high alkalinity environment can be used, if lump lime extinguish with water solutions active compounds, the energy of interatomic bonds is greater than the energy of interatomic bonds molecules CaO and H_2O

Литература

1. Кучеренко А.А. Теоретические основы минералогенной инженерии в технологии бетона // Технологии бетонов. – №9. 2013. – С. 16-18. РФ
2. Гончарова Л.В. Основы искусственного улучшения грунтов /Л.В.Гончарова. Из-во Моск. универс. –М.: 376с.

3. Шпынова Л.Г. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня /Л.Г.Шпынова, В.И. Чих, М.А. Саницкий –Львов.: -Вища школа, 1981 -160 с.

4. Минералогическая энциклопедия, Под ред. К.Фрея. Пер. с англ. – Л.: Недра. 1985. – 512 с.