

Аниканова Т.В., канд. техн. наук, доц.,
Рахимбаев Ш.М., д-р техн. наук, проф.,
Погромский А.С. ст. преп.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ИЗВЕСТИ ИЗ СИЛИКАТОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

anik.tv@yandex.ru

В работе произведена обработка экспериментальных данных по выщелачиванию извести из силикатобетонных образцов водопроводной водой с помощью уравнений, основанных на теории переноса. На основании проделанных расчетов показано, что процесс выщелачивания извести находится под внутренним или под внешним диффузионным контролем в зависимости от состава образцов. Установлено, что причиной низкой водостойкости силикатных материалов является их высокая пористость и большое содержание заполнителя.

Ключевые слова: силикатный бетон, выщелачивание извести, водостойкость силикатных бетонов, теория переноса.

Введение. Одним из немногих фундаментальных исследований, посвященных стойкости силикатных бетонов в различных агрессивных средах является монография [1]. В этой книге приведен обширный и содержательный фактический материал по долговечности силикатных бетонов в различных агрессивных средах, но отсутствуют достаточно подробные исследования химизма и механизма процессов выщелачивания, карбонизации и других агрессивных воздействий на силикатные бетоны.

Известно, что некоторые гидросиликаты кальция, такие как тоберморит и особенно ксонотлит, основность которых близка к единице, значительно устойчивее к коррозии выщелачивания, чем двухосновные группы CSH (II) по номенклатуре Тейлора. Именно первые являются

основным связующим в силикатном кирпиче и силикатном бетоне автоклавного твердения, тогда как вторые – носители прочности бетонов на основе портландцемента. Несмотря на это, силикатный кирпич и бетоны отличаются низкой водостойкостью, тогда как материалы на основе портландцемента нормального твердения – водостойки. Причина этого парадокса в технической литературе не обсуждается, хотя имеет большое теоретическое и практическое значение.

Основная часть. Экспериментальные данные по выщелачиванию извести водопроводной водой из образцов, содержащих в качестве кремнеземистого компонента только немолотый песок [1], представлено на рис. 1.

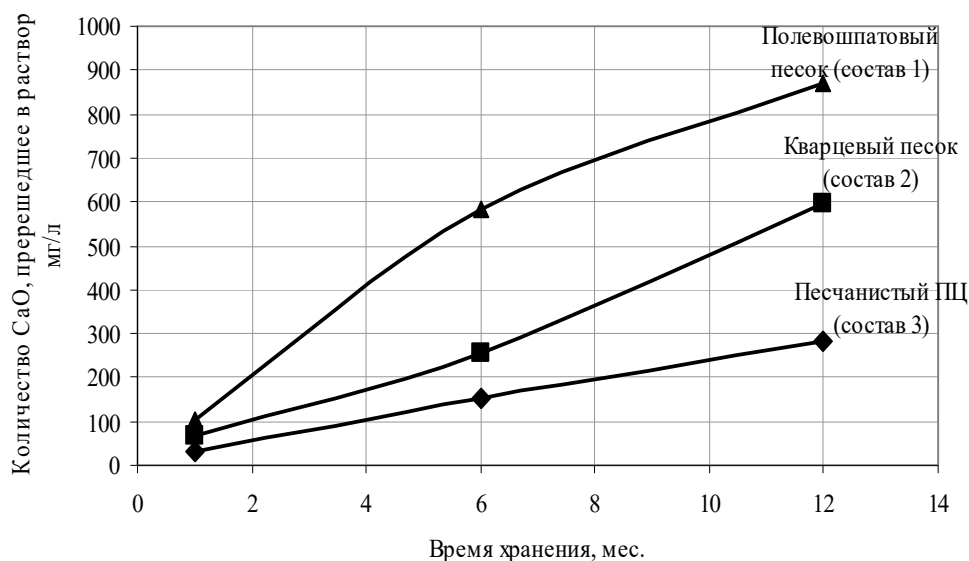


Рис. 1. Кинетика выщелачивание извести водопроводной водой из образцов, содержащих в качестве мелкого заполнителя кварцевый песок, в качестве известково-силикатного вяжущего различные молотые породы: полевошпатовый песок, кварцевый песок, песчанистый портландцемент

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что при использовании в образцах силикатного бетона в качестве кислого компонента полевошпатового песка начальная скорость выщелачивания извести значительно выше, чем у образцов, в составе которых использовался кварцевый песок и песчаный портландцемент. Поэтому количество выщелачиваемой извести у состава 1 гораздо больше, чем у составов 2 и 3 после одного года наблюдений, однако с учетом

торможения процесса уже через следующие 1,5 – 2 года количество выщелачиваемой извести у составов 2 и 3 будет больше, чем у образцов состава 1.

Выщелачивание извести водопроводной водой из образцов, содержащих в качестве кремнеземистого немолотого компонента кварцевый песок, а в качестве молотых добавок – 10 % (состав 4), 25 % (состав 5) и 50 % (состав 6) кварцевого песка, представлено на рис. 2.

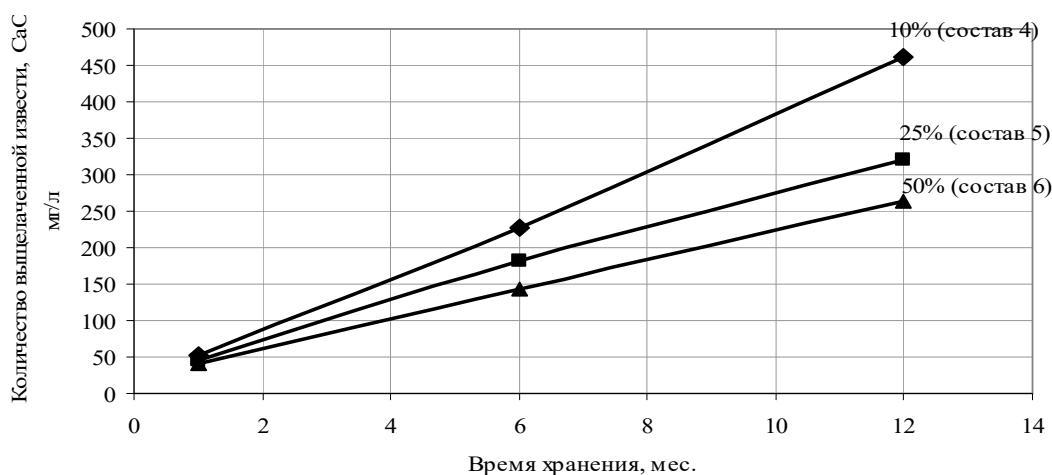


Рис. 2. Кинетика выщелачивание извести водопроводной водой из образцов, содержащих в качестве мелкого заполнителя – кварцевый песок, в качестве кремнеземистого компонента молотый кварцевый песок в количестве: 10 %, 25 %, 50 %

Выщелачивание извести из образцов всех составов происходит с постоянной скоростью. При этом с увеличением дозировки молотого песка уменьшается количество выщелачиваемой извести. У известково-песчаных образцов на основе кварцевого песка с 50 %-ной добавкой молотого песка (состав 6) количество выщелачиваемой извести в более поздние сроки, т.е.

через 6 и 12, месяцев, меньше, чем у составов 4 и 5.

Выщелачивание извести водопроводной водой из образцов, содержащих в качестве кремнеземистого немолотого компонента кварцевый песок, а в качестве молотых добавок – 10 % (состав 7), 25 % (состав 8) и 50 % (состав 9) полевошпатовой породы, представлено на рис. 3.

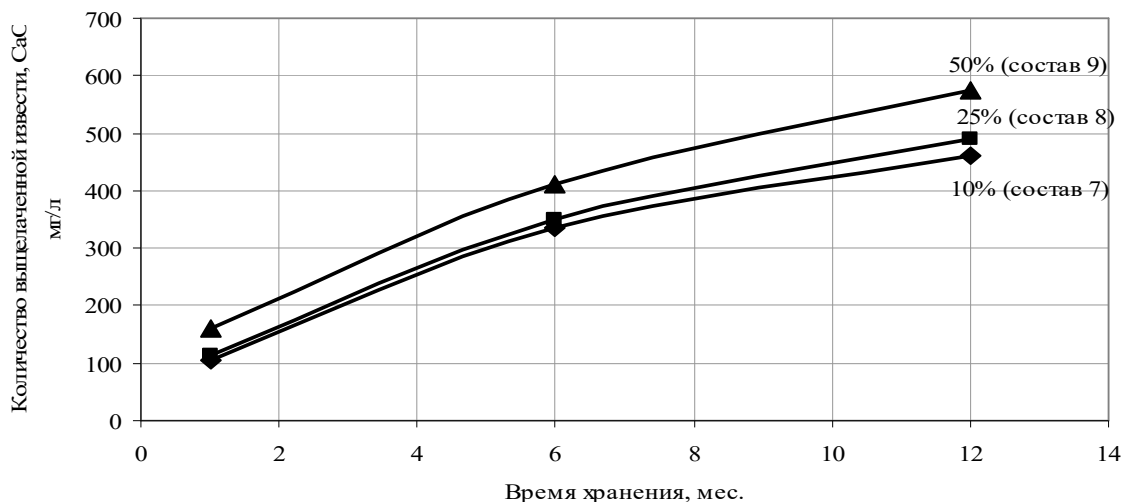


Рис. 3. Кинетика выщелачивание извести водопроводной водой из образцов, содержащих в качестве мелкого заполнителя – кварцевый песок, в качестве кремнеземистого компонента молотую полевошпатовую породу в количестве: 10 %, 25 %, 50 %

Из данных, приведенных на рис. 3 видно, что процесс выщелачивания у образцов, содержащих в качестве молотых кремнеземистых компонентов полевошпатовую породу, постепенно замедляется во времени.

Выщелачивание извести водопроводной водой из образцов, содержащих в качестве кремне-

земистого немолотого компонента кварцевый песок, а в качестве молотых добавок – 10 % (состав 10), 25 % (состав 11) и 50 % (состав 12) каолиновой глины, представлено на рис. 4.

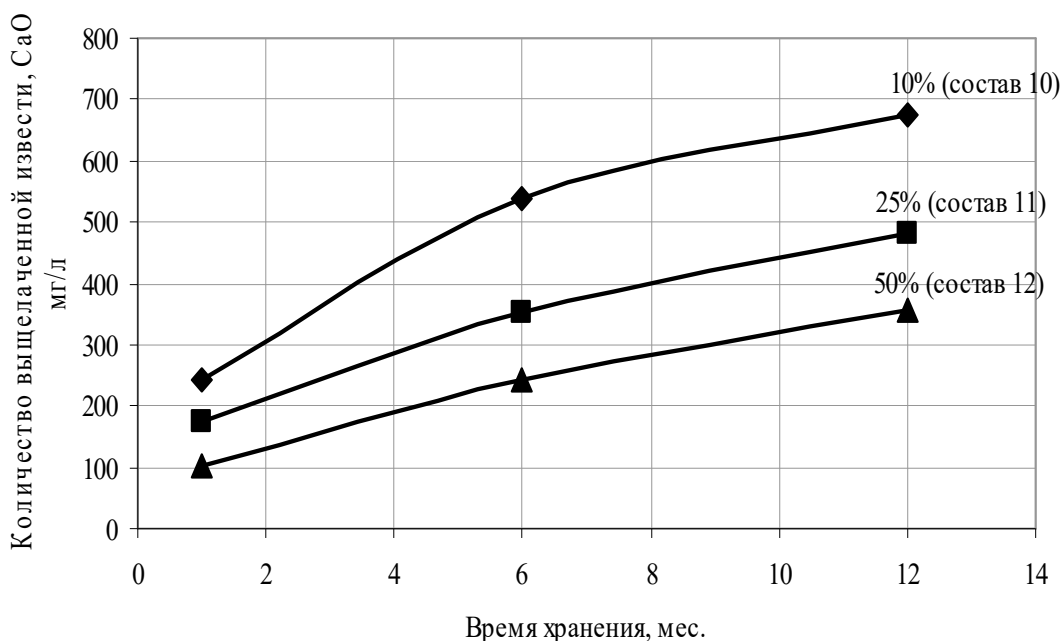


Рис. 4. Кинетика выщелачивание извести водопроводной водой из образцов, содержащих в качестве мелкого заполнителя – кварцевый песок, в качестве кремнеземистого компонента молотую каолиновую глину в количестве: а – 10 %, б – 25 %, в – 50 %

Выщелачивание извести у образцов всех составов замедляется во времени, при этом с увеличением дозировки каолиновой глины уменьшается количество выщелачиваемой извести. Анализ графиков, отражающих кинетику выщелачивания извести из силикатных бетонов различного состава, показал, что последний влияет на механизм выщелачивания извести из цементного камня.

Кинетика выщелачивания извести из известково-песчаных бетонов автоклавного твердения может быть описана уравнениями, основанными на теории переноса [2, 3].

$$\frac{\tau}{m} = \left(\frac{\tau}{m} \right)_0 + k \cdot \tau, \quad (1)$$

где τ – время хранения образцов в водопроводной воде, сут; m – количество извести, перешедшей в раствор, мг/л; $(\tau/m)_0$ – величина, обратная начальной скорости выщелачивания, сут/(мг/л); k – коэффициент торможения процесса выщелачивания. Уравнение 1 описывает процессы, происходящие с интенсивным торможением во времени.

Скорость физико-химических процессов зависит, по меньшей мере, от двух факторов: интенсивности поступления ионов кальция из внутренних слоев образца к поверхности, откуда они удаляются в окружающую среду, либо скоростью диффузии ионов кальция от поверхности материала во внешнюю среду. При этом скорость процесса определяется ее самой медленной стадией. Если удаление ионов кальция от поверхности изделия во внешнее пространство больше, чем диффузия этих ионов из внутренних слоев к поверхности, то процесс определяется интенсивностью именно последней стадией процесса. Такой процесс принято считать находящимся под внутренним диффузионным контролем. Если же самой медленной стадией процесса является диффузия ионов кальция во внешнюю среду, то такой процесс принято считать находящимся под внешним диффузионным контролем. Процессы, находящиеся под внутренним диффузионным контролем, могут быть описаны с помощью уравнения 1. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние состава образцов на константы выщелачивания извести

Номер состава	Кремнеземистые компоненты		Значения кинетических констант		
	немолотый песок	молотые добавки	начальная скорость U_0 , (мг/л)/сут.	коэф. торможения $k_{\text{тор}}$, (мг/л) ⁻¹	коэф. корреляции $k_{\text{кор}}$
1	полевошпатовый	-	3,8	0,0004	0,9462
2	кварцевый	-	1,99	0,0004	0,5644
3	песчанистый ПЦ	-	1,04	0,0009	0,9723
4	кварцевый	кварцевый 10 %	1,66	0,0006	0,8187
5	кварцевый	кварцевый 25 %	1,53	0,0014	0,9574
6	кварцевый	кварцевый 50 %	1,29	0,0018	0,9177
7	кварцевый	полевошпатовая порода 10 %	3,96	0,0015	0,9984
8	кварцевый	полевошпатовая порода 25 %	4,33	0,0014	0,9962
9	кварцевый	полевошпатовая порода 50 %	6,02	0,0013	0,9914
10	кварцевый	каолиновая глина 10 %	10,51	0,0012	0,9976
11	кварцевый	каолиновая глина 25 %	6,77	0,0017	0,9871
12	кварцевый	каолиновая глина 50 %	3,7	0,0022	0,9788

Как показали расчеты кинетических констант с использованием уравнения с интенсивным торможением, составы 2, 4, 5, 6 имеют очень низкий коэффициент корреляции (в пределах от 0,56 до 0,95) это говорит о том, что данное уравнение не позволяет достоверно отразить выщелачивание извести из силикатного камня. При этом функция $\Delta m(\tau)$, где Δm – количество выщелачиваемой извести, τ – время выщелачивания, имеет вид практически прямой линии, что свидетельствует о том, что процесс выщелачивания у указанных составов происходит практически с постоянной скоростью. Причиной этого является то, что в данном случае скорость выщелачивания гидроксида кальция из силикатных материалов лимитируется не скоростью поступления последнего к поверхности, а отводом выщелачиваемых ионов кальция с поверхности образца в окружающую среду.

Для того, чтобы описать математически этот случай, необходимо взять уравнение 1 с интенсивным торможением. При этом коэффициент торможения равен нулю ($k=0$), так как процесс выщелачивания не замедляется во времени. Тогда уравнение примет вид:

$$(\tau/m) = (\tau/m)_0 = \text{const} \quad (2)$$

В связи с этим скорость процесса выщелачивания рассчитывается не по уравнениям теории переноса для процессов, происходящих под внутренним диффузионным контролем, а по уравнению:

$$\Delta U(\tau) = \text{tg} \alpha \cdot M_y, \quad (3)$$

где M_y – масштабный множитель; α – угол наклона прямой к оси абсцисс.

Результаты расчета $\Delta U(\tau)$ для указанных составов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние состава образцов на константы выщелачивания извести

Номер состава	Кремнеземистые компоненты		Результаты расчета		
	немолотый песок	молотый песок	$\text{tg} \alpha$	M_y	$\Delta U(\tau)$
2	кварцевый	-	1,1106	0,69	0,76
4	кварцевый	кварцевый 10 %	1,2349	1	1,23
5	кварцевый	кварцевый 25 %	0,9827	0,6	0,59
6	кварцевый	кварцевый 50 %	1,0355	0,75	0,78

Анализ приведенных в табл. 1 и 2 расчетных данных показывает, что внешний диффузионный контроль процесса выщелачивания извести наблюдается в тех случаях, когда в качестве «кислого» компонента используется кварцевый песок, который служит кремнеземистым компонентом и мелким заполнителем. Из-за низкой активности взаимодействия немолотого кварца с известью в системе при автоклавной обработке не образуется достаточного количества гидросиликатного связующего, что не обеспечивает должной плотности и непроницаемости силикатного камня. Если в качестве кремнеземистого компонента известково-силикатной смеси используется каолинистая глина или поле-

вошпатная порода, которые отличаются более высокой размалываемостью, чем кварц, то при автоклавировании образуется больше гидросиликатного связующего и камень обладает большей непроницаемостью, что позволяет перевести процесс из внешнего диффузионного контроля под внутренний.

Отсутствие торможения процесса выщелачивания извести говорит о том, что материал отличается сильной открытой пористостью, следовательно, не является водостойким.

На рис. 5 представлена зависимость начальной скорости и коэффициента торможения от количества молотой полевошпатовой породы.



Рис. 5. Изменение начальной скорости и коэффициента торможения в зависимости от дозировки молотой полевошпатовой породы

С увеличением количества молотой добавки – полевошпатовой породы – до 50 % начальная скорость выщелачивания увеличивается в полтора раза по сравнению с образцами с добавлением 10 % полевошпатовой породы и составляет 6,02 (мг/л)/сут. Снижение коэффициента торможения при этом составило 13 %.

Зависимость начальной скорости и коэффициента торможения от количества молотого кремнеземистого компонента – каолиновой глины представлена на рис. 6.

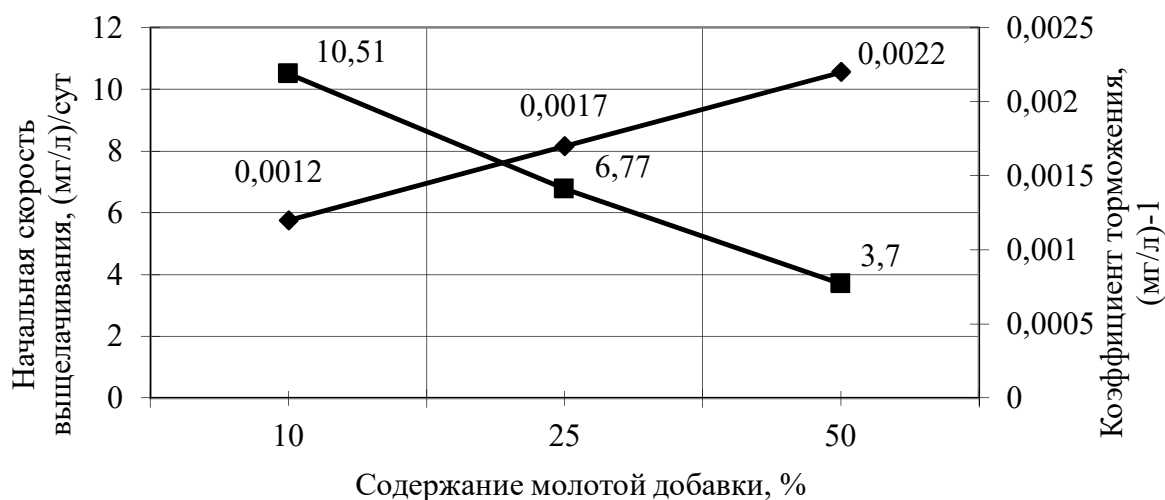


Рис. 6. Изменение начальной скорости и коэффициента торможения в зависимости от дозировки каолиновой глины

С увеличением количества молотой добавки – каолиновой глины – до 50 % начальная скорость выщелачивания снижается на 65 % по сравнению с образцами с добавлением 10 % каолиновой глины и составляет 3,7 (мг/л)/сут. Увеличение коэффициента торможения при этом составило 83 %.

При формировании силикатных бетонов к вяжущему добавляется от 7 до 9 частей немолотого кварцевого песка, который служит мелким заполнителем, поэтому вяжущего не хватает для обволакивания частиц заполнителя, следовательно, путем увеличения гидросиликатного связующего можно повысить атмосферостойкость и водостойкость силикатных материалов.

Выводы. На основе изложенного материала можно сделать следующий вывод: причиной низкой водостойкости силикатных материалов является не повышенная растворимость гидросиликатной связки, а высокая пористость материала и большое содержание заполнителя. В силикатных материалах объем связующего относится к заполнителю как 1:7 или 1:9, что значи-

тельно больше, чем в портландцементных системах, где это соотношение составляет 1:2 – 1:4.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бутт Ю.М., Куатбаев К.К. Долговечность автоклавных силикатных бетонов. М.: Стройиздат, 1966. 216 с.

2. Рахимбаев Ш.М. Расчет констант скорости некоторых процессов технологии искусственных строительных конгломератов // Проблемы материаловедения и совершенствование технологии производства строительных изделий. Белгород: Изд-во БТИСМ. МИСИ, 1990. С.184-187.

3. Рахимбаев Ш.М., Аниканова Т.В., Полонёва А.В. К вопросу о применении тепловой энергии для интенсификации процессов твердения поробетонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 6. С. 66 – 69.

Anikanova T.V, Rakhimbaev Sch. M., Pogromskiy A.S.

ABOUT THE KINETICS AND MECHANISM OF LEACHING OF LIME FROM SILICATE CONCRETE PRODUCTS

In this article was made processing the experimental data on leaching of lime from silicate concrete samples by tap water using equations based on the transfer theory. On the basis of the performed calculations it was shown that the leaching process lime is under internal or external diffusion control, depending on the composition of the samples. Established that the cause of low water resistance of the silicate materials is their high porosity and high content of filler.

Key words: *silicate concrete, lime leaching, water resistance of silicate concrete, the transfer theory.*

Аниканова Татьяна Викторовна, кандидат технических наук, доцент кафедры архитектурных конструкций. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: anik.tv@yandex.ru

Рахимбаев Шарк Матрасулович, доктор технических наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: niro31@mail.ru

Погромский Алексей Сергеевич, старший преподаватель кафедры автомобильные и железные дороги. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.
E-mail: pogrom7@yandex.ru