

УДК 666.651.2:666.965

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДОБАВОК НА СОСТАВ СВЯЗУЮЩИХ И СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кафтаева М.В., Рахимбаев И.Ш.

ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». Белгород, e-mail: kaftaeva61@yandex.ru

Рассмотрено влияние температуры автоклавной обработки газобетонов и добавок некоторых солей на свойства автоклавных силикатных материалов. Установлено, что при добавлении 0,5–3% солей NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃ и других концентрация ионов кальция в жидкой фазе вяжущих систем растет. Она тем больше, чем выше растворимость кальциевой соли соответствующей кислоты и увеличивается в ряду CaSO₄ < CaS₂O₃ < Ca(NO₃)₂ < CaCl₂. В этом же ряду растет и эффективность действия натриевых солей соответствующих кислот как ускорителей твердения гидросиликатной связки бетонов. Сделан вывод, что фазовые переходы тоберморит ↔ ксонотлит сопровождаются существенным изменением объема 10–11%. Синтез тоберморита и ксонотлита сопровождается контракцией, а переход тоберморита в ксонотлит вызывает отщепление части молекул воды от кристаллической решетки твердой фазы, что приводит к увеличению объема системы и ухудшению свойств силикатного бетона.

Ключевые слова: ячеистый бетон автоклавного твердения, добавки натриевых и кальциевых солей, синтез тоберморита и ксонотлита, температурная устойчивость минералов

INFLUENCE OF OF TEMPERATURE AND ADDITIONS TO COMPOSITION AND PROPERTIES OF BINDERS SILICATE MATERIALS

Kaftaeva M.V., Rakhimbaev I.S.

FGBOU VPO «Belgorod State Technological University. V.G. Shukhov»,
Belgorod, e-mail: kaftaeva61@yandex.ru

The influence of temperature autoclaving aerated concrete and additives of certain salts on the properties of autoclave silicate materials. Found that adding 0,5–3% salt: NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, and other, the concentration of calcium ions in the liquid phase binder systems increases. It is greater than the higher solubility of the calcium salt of the corresponding acid and increases in the series: CaSO₄ < CaS₂O₃ < Ca(NO₃)₂ < CaCl₂. In the same row grows and the effectiveness of the sodium salts of the corresponding acids as hardening accelerators hydrosilicate ligament concrete. It is concluded that the phase transitions tobermorite ↔ xonotlite with a substantial change of 10–11%. Synthesis of tobermorite and xonotlite accompanied by contraction and crossing of tobermorite in xonotlite causes cleavage of water molecules from the crystal lattice of the solid phase, thereby increasing the system volume and the deterioration of the properties of silica concrete.

Keywords: autoclaved cellular concrete, additives sodium and calcium salts, the synthesis of tobermorite and xonotlite, the temperature stability of minerals

В настоящее время мнения ученых и инженеров по составу связующего силикатных бетонов и оптимальной температуры их запарки неоднозначны. Это приводит к тому, что температура и давление насыщенного водяного пара, применяемого для обработки силикатных и газосиликатных изделий, находится в разных странах в пределах 174–190°C, давление от 0,8 до 1,2 МПа. Взгляды специалистов по вопросу о фазовом составе силикатного связующего автоклавных материалов также крайне противоречивы: одни считают, что в них преобладает тоберморит, другие – ксонотлит.

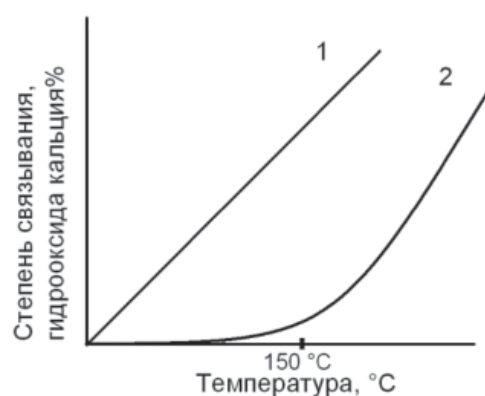
Данная статья посвящена рассмотрению этой проблемы.

Прежде всего, важен вопрос о целесообразной температуре запарки газосиликатных материалов автоклавного твердения.

На рисунке показана зависимость степени связывания извести различными видами кремнеземсодержащих материалов от температуры [2].

Как видно из рисунка, аморфная кремнекислота (силикагель, трепел, диатомит) взаимодействуют с водным раствором гидроксида кальция уже при температуре, близкой к 0°C.

дроксида кальция уже при температуре, близкой к 0°C.



Степень связывания гидроксида кальция различными видами кремнезема в зависимости от температуры:
1 – аморфный кремнезем; 2 – β-кварц молотый

Порошок кристаллического диоксида кремния – β-кварца – с гидроксидом кальция почти не взаимодействует вплоть до

температуры 150 °С. При этой и более высокой температуре химическая реакция между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и SiO_2 резко активизируется, а при 170–200 °С уже идет с приемлемой для промышленности скоростью. Вот почему запарка известково-песчаных материалов при 140–150 °С и ниже нецелесообразна с технико-экономической точки зрения.

Почему кварц резко активизируется при 150–160 °С?

Ответ на этот вопрос дает рассмотрение системы SiO_2 при различных температурах [7]. Она показывает, что при температуре 170 °С одна из модификаций SiO_2 – тридимит – испытывает модификационное превращение. В присутствии щелочных и щелочноземельных оксидов – CaO , Na_2O , MgO – температура фазового превращения смещается на 10–20 °С вниз.

В кварце осадочного происхождения, кроме β -кварца, содержатся и другие модификации SiO_2 , в том числе тридимит. При помоле содержание активной фазы диоксида кремния возрастает, особенно в поверхностных слоях частиц. Фазовый переход тридимита активизирует химические реакции с его участием. Это явление называется эффектом Хэдвалла [7].

Таким образом, причиной активации реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$ является эффект Хэдвалла.

Как преодолеть этот температурный порог в 160–170 °С?

Гранулированные доменные шлаки и кислые золы ТЭЦ находятся в стекловидном состоянии. Данное состояние является термодинамически неустойчивым и характеризуется избыточной свободной энергией, которая может выделяться при химических реакциях. Известно, что при их использовании в смеси с известью можно понизить температуру запарки на 20–30 °С либо уменьшить ее продолжительность [4].

Повышение прочности силикатных материалов может быть достигнуто с помощью

некоторых электролитов: NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 , NaNO_3 и т.п. Механизм их действия иной.

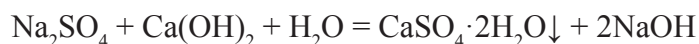
Известно, что гидроксид кальция отличается малой растворимостью, которая резко падает с ростом температуры. Известно также, что растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде очень мала – 1,15 г/л по CaO при комнатной температуре. В то же время растворимость кремнекислоты с ростом температуры резко возрастает, особенно в присутствии ионов гидроксила. При этом усиливается образование гидросиликатной связки силикатных и газосиликатных изделий.

При добавлении 0,5–3 % таких солей, как NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 и других концентрация ионов кальция в жидкой фазе вяжущих систем растет. Она тем больше, чем выше растворимость кальциевой соли соответствующей кислоты и увеличивается в ряду $\text{CaSO}_4 < \text{CaS}_2\text{O}_3 < \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 < \text{CaCl}_2$. В этом же ряду растет и эффективность действия натриевых солей соответствующих кислот как ускорителей твердения гидросиликатной связки бетонов. По крайней мере, этот ряд соблюдается для силикатных материалов портландцементного клинкера.

Однако изложенное обобщение имеет и исключения. Так, например, сульфат кальция в повышенных дозировках может вызывать в структуре силикатных бетонов деструктивные напряжения, так как при автоклавной обработке в зависимости от ее температуры, превращается в α -ПСК (полуводный сульфат кальция), либо, что более вероятно, в α -растворимый ангидрит. Последний быстро гидратируется с большим локальным изменением объема твердой фазы, что снижает эффективность этой добавки.

В этой связи представляют интерес данные [6, 9] о том, что добавка гипса снижает прочность силикатных бетонов автоклавного твердения, а Na_2SO_4 – повышает [9].

В современной технической литературе по вяжущим системам утверждается, что при добавлении этой соли идет обменная реакция с образованием гипса:



Наши термодинамические расчеты, а также правила кислотно-основных взаимодействий [9] свидетельствуют о том, что эта реакция идет не нацело, а лишь частично. Для ее полной реализации необходимо отводить продукты реакции, в том числе гипс, что невозможно в составе силикатных бетонов, где концентрация ионов кальция очень мала (0,1–0,3 г/л). В связи с этим добавка Na_2SO_4 не вызывает такие большие напряжения, как гипс, и более предпочтительна.

Из изложенного следует, что необходимы серьезные исследования и производственная апробация химических добавок для интенсификации производства силикатных бетонов автоклавного твердения.

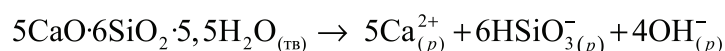
Еще 60 лет тому назад Калоузек поставил вопрос о том, что силикатные изделия на основе ксонотлита $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обладают более высокими эксплуатационными характеристиками, чем на основе тоберморита $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$. Для реализации этой идеи нужны данные о температурной

устойчивости этих двух соединений, которые пока не установлены с достаточной точностью и надежностью.

Так, в литературных источниках для обоих минералов приводится температура их устойчивого существования от 150 до 400 °С [3]. Такой разброс величин совершенно неприемлем с практической точки зрения. В связи с этим авторы произвели расчет температуры образования тоберморита и ксонотлита с применением химической термодинамики.

Предлагаемая нами методика заключается в том, что на основе термодинамических констант этих гидросиликатов и образующихся при их гидролизе и растворении ионов рассчитывается их равновесная растворимость по извести, гСаО/л. Полученная величина сравнивается с растворимостью извести при различных температурах, что позволяет найти температуру образования данного гидросиликата.

С использованием справочных и авторских исходных данных для тоберморита рассмотрена реакция

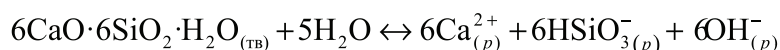


Получены следующие результаты:

Концентрация гидроксида кальция в пересчете, г/л СаО	0,23
Концентрация кремнекислоты в растворе, г SiO ₂ /л.....	0,24
рН.....	11,4

Эти показатели соответствуют температуре 160–170 °С.

Для ксонотлита рассмотрена реакция



Расчет привел к следующим результатам:

Концентрация гидроксида кальция в пересчете на СаО, г/л СаО.....	0,15
Концентрация кремнекислоты в растворе, г SiO ₂ /л.....	0,16
рН.....	11,4

Значительные расхождения в данных различных авторов по вопросу температурных условий устойчивости тоберморита и ксонотлита обусловлены тем, что эти два соединения способны при изменении температуры во влажной среде испытывать взаимные превращения [1, 5].

Такие превращения, по данным [5], происходят при изменении внешних условий.

При добыче водяного пара цементное кольцо скважин нагревается до 190–200 °С и выше. При этом, по данным [1], образуется ксонотлит. Прекращение добычи пара с целью проведения ремонтных и других работ по скважине, приводит к снижению температуры в ее верхних частях до 10–25 °С и ниже. При этом ксонотлит переходит в тоберморит. После возобновления добычи пара тоберморит снова превращается в ксонотлит. Такие процессы могут наблюдаться многократно.

В книге В.С. Горшкова [5] утверждается, что превращение тоберморита в ксонотлит может происходить при нормальных условиях, что не согласуется с данными [1].

При анализе этого противоречия необходимо иметь в виду, что повышение температуры вызывает уменьшение содержания воды в гидратных соединениях. Тот факт,

что в тоберморите 11,3 Å содержится почти впятеро больше воды, чем в ксонотлите, является показателем того, что последний – более высокотемпературная фаза. Гипотеза о том, что при охлаждении тоберморит теряет 4,5 моля воды, превращаясь в ксонотлит, является необоснованной, а вот обратный процесс – переход ксонотлита в тоберморит при снижении температуры – вполне возможен, о чем и свидетельствуют данные [1].

При производстве газосиликатных изделий при температуре 180–190 °С возможно образование ксонотлита, который при снижении температуры до нормальной частично или полностью может превратиться в тоберморит 11,3 Å или даже тоберморит 14 Å.

Повышение влажности изделий стимулирует этот процесс. Факторы, способствующие стабилизации ксонотлита, слабо исследованы. В связи с этим получение чисто ксонотлитовых силикатных материалов без решения изложенных проблем весьма и весьма затруднительно.

Необходимо также отметить, что переходы тоберморит ↔ ксонотлит сопровождаются существенным изменением объема 10–11 %, что близко к увеличению объема при замерзании воды. Синтез тоберморита

и ксонотлита из CaO, SiO₂ и H₂O сопровождается контракцией – сжатием объема системы «вяжущее – вода». Переход же тоберморита в ксонотлит, наоборот, вызывает отщепление части молекул воды от кристаллической решетки твердой фазы, что приводит к увеличению объема системы, т.е. к отрицательной контракции.



Этот процесс идет при комнатной температуре, тогда как превращение тоберморита в ксонотлит – при автоклавной обработке при 170–190 °С и выше, когда заличивание дефектов структуры путем рекристаллизации происходит достаточно интенсивно, особенно в газосиликатных материалах. Тем не менее описанные явления, обусловленные фазовыми переходами, вряд ли положительно влияют на физико-механические свойства изделий. В связи с этим актуальна проблема предотвращения фазовых переходов такого рода.

Список литературы

1. Абрамов С.А. Разработка тампонажного материала для крепления скважин, эксплуатирующихся в условиях циклического теплового воздействия: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Краснодар, 1988. – 26 с.
2. Айлер Р. Химия кремнезема: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. Ч. 1. – 416 с.
3. Бутт Ю.М., Рашкович Л.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах. – М.: Госстройиздат, 1965. – 244 с.
4. Волженский А.В., Иванов И.А., Виноградов Б.Н. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
5. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ – М.: Высшая школа. 1981 – 334 с.
6. Кафтаева М.В., Маличенко Г., Скороходова О.А. Теория и практика ячеистых бетонов автоклавного твердения. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2012. – 192 с.
7. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
8. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. – Львов: ЛГУ, 1949 – 330с.

Есть основание предполагать, что этот процесс может понизить прочность силикатного камня аналогично сбросу прочности цементных систем в результате фазового перехода гексагональных гидроалюминатов кальция в кубические с отщеплением части молекул воды:

9. Eviel E. Влияние сульфатов на твердение силикатных материалов // Cemento. – 1993. – 90. – P. 101–111.

References

1. Abramov S.A. Development of plugging material for fixing wells operated under cyclic thermal effects: Author. dis. Candidate. tehn. Science. Krasnodar, 1988. 26p.
2. Ayler R. Chemistry of silica. Translation from English. Academic Press, 1982. Part 1. 416 p.
3. Butt YM, Rashkovich L.M. Curing binders at elevated temperatures. M. Gosstroyizdat. 1965. 244 p.
4. Volzhensky A.V, Ivanov, I.A., Vinogradov B.N. The use of ashes and slags fuel in the production of building materials. M. Stroyizdat, 1984. 256 p.
5. Gorshkov V.S., Timasheff V.V, Saveliev V.G. Physical-chemical analysis of binders Moscow High School. 1981 334 p.
6. Kaftaeva M.V., Malichenko G., Skorokhodova O.A. Theory and practice of autoclaved aerated concrete. / Belgorod Publishing House of the BSTU. VG Shukhov, 2012. 192 p.
7. Kuznetsova T.V, Kudryashov I.V., Timashev V.V. Physical chemistry of binders Moscow: Higher School, 1989. 384 p.
8. Sobolev V.S. Introduction to silicate mineralogy. Lviv: LSU, 1949. 330 p.
9. Eviel E. Effect of sulphates on the hardening of silicate materials // Cemento, 1993, 90. pp. 101–111.

Рецензенты:

Ильина Т.Н., д.т.н., профессор кафедры теплогазоснабжения и вентиляции Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, г. Белгород;

Лопанов А.Н., д.т.н., профессор кафедры безопасности жизнедеятельности Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, г. Белгород.

Работа поступила в редакцию 07.08.2013.