

УДК 691.015.42

Л.Н.ШУТЕНКО, д-р техн. наук, М.С.ЗОЛОТОВ, канд. техн. наук,

О.Ю.СУПРУН, С.В.ВОЛЮВАЧ, канд. хим. наук

Харьковская национальная академия городского хозяйства

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КИСЛОТО- И ТЕПЛОСТОЙКИХ ЖИДКОСТЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Приводятся результаты физико-химических исследований свойств и определение фазового состава кислото- и теплостойких жидкостекловых композиций.

Наводяться результати фізико-хімічних досліджень властивостей та визначення фазового складу кислото- й теплостійких рідкоскляних композицій.

Results over of physical and chemical researches of properties and determination of phase composition of acid- and heatproof liquidglass compositions are brought.

Ключевые слова: жидкое стекло, акриловый компаунд, агрессивные воздействия. кислостойкость, теплостойкость.

Кислотостойкие растворы на основе жидкого стекла широко применяются в промышленном и коммунальном строительстве, а также при ремонте и реконструкции промышленных объектов для защиты конструкций и сооружений от кислых агрессивных сред [1-7]. Наиболее распространенный вид конструкций, например, покрытия полов, а также облицовка различных каналов, тоннелей, газоходов. На ряде металлургических, химических, коммунальных, пищевых и других производств, ГРЭС, ТЭЦ из полимерсиликатного раствора выполнена также защита фундаментов под оборудование. Как показали исследования, в случае переменных температурных воздействий (положительных или отрицательных) срок службы конструкций из полимерсиликатных составов между капитальными ремонтами сокращается до трех лет. Поэтому необходимо улучшить качество применяемых конструкций с использованием новых эффективных материалов. К этим задачам относится создание новых кислотостойких расширяющихся композиций на основе жидкого стекла, обладающих повышенной непроницаемостью и удовлетворяющих требованиям проведения работ в условиях реконструкции.

Эту задачу мы решали путём введения в жидкостекловые смеси комплекса активных добавок, обеспечивающих реализацию новых свойств материала. В качестве таких добавок использовали акриловый компаунд [8-12], состоящий из полимера (АСТ-порошок) и отвердителя (АСТ-Т-жидкость). Нами были изучены структура, физико-химические свойства и фазовый состав предложенных составов жидкостекловых композиций [8-12] (таблица). При этом использовали

Составы растворов и бетонов на основе жидкого стекла

Составы			Содержание компонентов от сухой массы																		Жидкое стекло (= 1,4)% сверх массы сухого		Общая масса компо- нентов без ж. стекла	Общая масса свеже- приго- товлен- ного состава		
			кремне- фторис- тый натрий		каоли- нитовая глина		оксид алюми- ния (глино- зем)		алюмини- евая пудра ПАП-2		акриловый компаунд тв.		акриловый компаунд жид.		алюмотер- мический шлак		диабазовая мука		кварцевый песок						гранитный щебень	
состав	К	раствор	3,81	кг/ м³	%	кг/ м³	%	кг/ м³	%	кг/м³	%	кг/ м³	%	кг/ м³	%	кг/ м³	%	кг/ м³	%	кг/ м³	%	кг/ м³	%	кг/ м³	2000	2508
		бетон	2,66	53,2													46,19	923,8	50,0	1000	-	-	25,4	508	2000	2354,7
состав 1	раствор	3,99	79,8	5,0	100	5,0	100	0,005	0,1	-	-	-	-	-	-	36,005	720,1	50,0	1000	-	-	26,6	532	2000	2532	
	бетон	2,97	59,4	3,0	60	3,0	60	0,003	0,06	-	-	-	-	-	-	25,027	500,54	33,0	660	33,0	660	19,83	396,6	2000	2396,6	
состав 2	раствор	4,0	80,0											5,0	-	41,0	820	50,0	1000	-	-	26,0	520	2000	2520	
	бетон	2,8	56,0											3,0	-	28,2	564	33,0	660	33,0	660	17,8	356	2000	2356	
состав	раствор	4,0	80,0	5,0	100	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	-	36,0	720	50,0	1000	-	-	26,3	526	2000	2526	
	бетон	2,8	56,0	3,0	60	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	-	25,2	504	33,0	660	33,0	660	18,2	364	2000	2364	
состав 4	раствор	3,71	74,2	-	-	5,0	100	0,005	0,1	2,5	50	1,4	28	-	-	37,385	747,7	50,0	1000	-	-	24,73	494,7	2000	2494,7	
	бетон	2,60	52,0	-	-	3,0	60	0,003	0,06	1,5	30	0,9	18	-	-	25,997	519,94	33,0	660	33,0	660	17,3	346,7	2000	2346,7	

методы инфракрасной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Анализу подвергались образцы измельчённого камня, полученного в результате твердения соответствующих смесей в течение года в воздушных условиях, причём цементы готовились без диабазовой муки, но со всеми остальными компонентами. Это было вызвано тем обстоятельством, что на спектрограммах и дифрактограммах полосы кварца в значительной степени мешали дешифровке полос других компонентов отвердевших смесей.

Для идентификации образований камня смесей были получены также спектрограммы и дифрактограммы исходных компонентов (жидкого стекла, отвердителей и активных добавок).

Метод инфракрасной спектроскопии основывается на наблюдении характеристических полос поглощения при прохождении инфракрасных лучей через вещество, что связано с возбуждением собственных колебаний групп атомов в исследуемом веществе. В данной работе с помощью этого метода предполагалось: установить образование при твердении жидкостекольных смесей продуктов поликонденсации жидкого стекла – поликремневых кислот и влияние различных добавок на степень их полимеризации (качественно); определить вероятность превращения образовавшегося из полисиликатов аморфного кремнезема в его кристаллические модификации (кварц); установить возможность связывания воды добавками глины в кристаллизационную форму.

ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре UR-20 Zeiss по методу дисков. В качестве внутреннего стандарта использовался бромистый калий. Режим съемки: щелевая программа 4, скорость регистрации $64 \text{ см}^{-1} \text{ мин}^{-1}$, время записи 4, постоянная времени I, масштаб регистрации 10 мм/см^{-1} . Метод ИК-спектроскопии позволил установить состав как кристаллических, так и аморфных новообразований, влияние активных добавок на ход процессов твердения и состав продуктов поликонденсации.

Рентгеновская дифрактометрия образцов проводилась на дифрактометре УРС-50ИМ с гониометрической приставкой ГП-4.

Метод рентгеновской дифрактометрии позволил идентифицировать состав кристаллических гидратных фаз и новообразований.

Изготовление образцов кислотостойких композиций и их хранение проводилось по единой методике, включающей способы приготовления и затворения сырьевых смесей, формирования образцов и их хранения в лабораторных условиях и соответствующей ГОСТ 25246-82.

Приготовление цементного порошка заключалось в тщательном перемешивании заранее дозированных мелкодисперсных исходных материалов и добавок в течение пяти минут до видимой однородности.

Приготовление сухой растворной смеси производилось смешиванием нужных количеств готового цементного порошка и кварцевого песка, а бетонной смеси – перемешиванием раствора и щебня до видимой однородности в течение пяти минут.

На рис.1 приведены инфракрасные спектры поглощения исходных компонентов жидкостекольных смесей: жидкого стекла, кремнефтористого натрия, акрилового компаунда, алюмотермического шлака, каолиновой глины. Спектр №1 снят с образца жидкого стекла, использовавшегося для экспериментов, а спектр №2 снят для сравнения с образцом жидкого стекла другого модуля и плотности. Как видно из рис.1, спектры практически идентичны. Характерные для жидкого стекла полосы поглощения соответствуют колебаниям групп $Si-ONa$ (935 см^{-1}), $Si-O-Si$ (1100 см^{-1}), $H-O-H$ (1645 см^{-1}) и колебаниям групп $-OH$ кристаллизационной воды (несколько полос в интервале $3000...3600\text{ см}^{-1}$). Кремнефтористый натрий представлен полосами 483 , 502 , 525 , 750 см^{-1} . Акриловый компаунд поглощает инфракрасное излучение в области 745 , 810 , 930 , 940 , 1020 , 1105 , 1180 , 1290 , 1305 , 1325 , 1620 см^{-1} .

Характерные полосы поглощения каолиновой глины – 435 , 450 , 475 , 545 , 600 , 645 , 660 , 710 , 745 , 785 , 810 , 935 , 1100 см^{-1} . Дублет 790 и 810 см^{-1} свидетельствует о наличии в составе глины некоторого количества кварца. Полосы поглощения алюмотермического шлака – 435 , 450 , 475 , 545 , 600 , 645 , 660 , 710 , 745 , 785 , 810 , 935 , 1100 см^{-1} , в том числе полосы поглощения корунда.

Затем были сняты ИК-спектры ряда составов камня жидкостекольных смесей со всеми остальными добавками, в количестве, пропорциональном их процентному содержанию в составах с кварцем. Концентрация отвердителя оставалась неизменной. Таким образом, тонкомолотые добавки помимо своего основного назначения играли роль микронаполнителей. ИК-спектр камня смеси состава К, состоящего из смеси кремнефтористого натрия и жидкого стекла, представлен полосами кремнефтористого натрия (483 , 502 , 525 , 750 см^{-1}) и жидкого стекла. Полоса в виде дублета с максимумом при 1625 - 1650 см^{-1} свидетельствует о наличии кристаллизационной воды, соединённой с кристаллической решеткой полисиликатов с помощью водородных связей (с анионами) либо слабых координационных связей (с катионами).

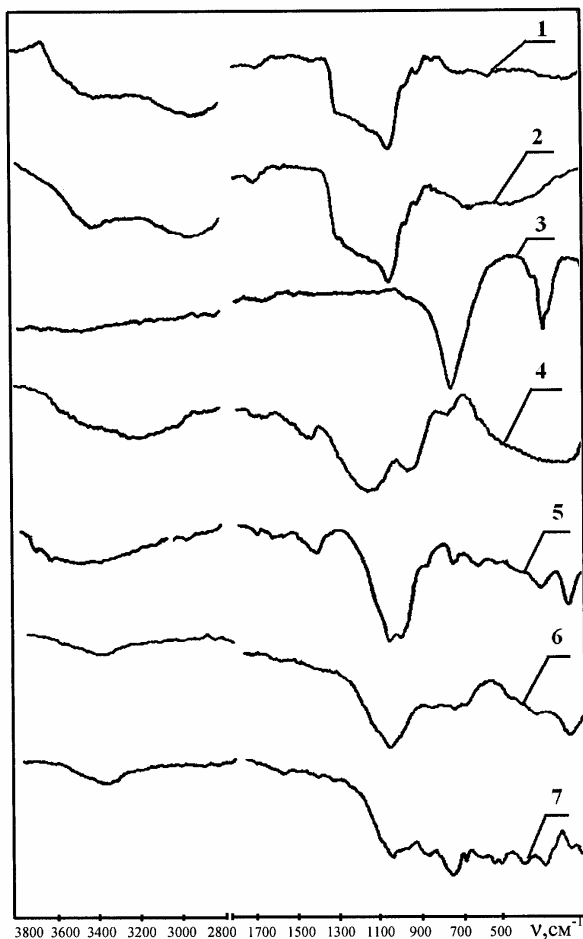


Рис.1 – ИК-спектры поглощения исходных компонентов:
1, 2 – жидкого стекла; 3 – кремнефтористого натрия; 4 – акрилового компаунда;
5 – каолиновой глины; 6 – шамота; 7 – алюмотермического шлака К-5.

В интервале $3044-3550\text{ см}^{-1}$ имеется пять полос поглощения: $3260, 3310, 3340, 3430, 3470\text{ см}^{-1}$, соответствующих колебаниям гидроксильных групп кристаллизационной воды, которые участвуют в слабых и средней силы водородных связях. Небольшая полоса поглощения при частоте $1460-1465\text{ см}^{-1}$ характерна для карбоната натрия. Резкое углубление полосы 1080 см^{-1} , соответствующей колебаниям гидроксильных групп в группах Si-O-H , очевидно, вызвано поликонденсацией гидрати-

рованных ионов $HSiO_4^{3-}$, $H_3SiO_4^-$ и H_4SiO_4 .

На ИК-спектре жидкостекольного камня с алюмотермическим шлаком К-5 присутствуют полосы поглощения этого шлака, а также жидкого стекла, соответствующие колебаниям $SiONa$ (935 см^{-1}), $Si-O-Si$ (1100 см^{-1}) и $H-O-H$ (1645 см^{-1}).

Валентные колебания кристаллизационной воды, содержащейся в камне, – 3200 , 3380 , 3450 , 3500 и 3520 см^{-1} .

Введение шлака в состав композиции привело к увеличению степени поликонденсации кремневых кислот по сравнению с контрольным составом К, о чём можно судить по смещению полосы поглощения 1100 см^{-1} до 1127 см^{-1} .

На спектре поглощения композиции с добавками шлака ВнАл и каолиновой глины (состав 3) присутствуют полосы поглощения этих компонентов, а также жидкого стекла. Наблюдаются полосы поглощения плохоокристаллизованного кварца (790 , 810 см^{-1}).

Полосы, характерные для кристаллизационной воды (3440 см^{-1}), значительно увеличились, что свидетельствует о возрастании ее содержания за счет присоединения глиной свободной воды, имеющейся в жидком стекле.

ИК-спектр камня с добавками алюмотермического шлака и каолиновой глины содержит полосы поглощения шлака, глины и жидкого стекла [8-12]. Так же, как и в предыдущем случае, присутствуют полосы поглощения плохоокристаллизованного кварца. Полосы кристаллизационной воды менее интенсивны, чем у состава с каолиновой глиной.

На ИК-спектре камня с акриловым компаундом (состав 4) имеются полосы жидкого стекла и других добавок. Полос поглощения акрила на спектре нет. Имеются полосы поглощения, свидетельствующие об образовании более высококремнеземистого стекла, чем исходное, с модулем, приблизительно равным трем.

Результаты ИК-спектроскопии позволили установить характер новообразований, возникающих при твердении жидкостекольных композиций, и подтвердить положительный эффект введения в их состав активных добавок. При затворении низкомолекулярные силикаты жидкого стекла под действием отвердителей полимеризуются с образованием кремневых кислот. Введение в систему мелкодисперсных добавок приводит к интенсификации реакций поликонденсации и увеличению молекулярного веса и степени полимеризации кремневых кислот, что выражается смещением соответствующих полос поглощения в сторону больших частот. Введение в состав композиции каолиновой глины позволяет связать часть воды жидкого стекла в кри-

сталлогидратную форму, т.е. перевести её в твёрдую фазу с увеличением объёма камня и снижением его пористости. При этом полосы, характерные для кристаллизационной воды, значительно увеличиваются.

В композициях без кварца с добавками глин присутствует небольшое количество плохокристаллизованного кварца, что подтверждается наличием в ИК-спектрах соответствующих полос поглощения. Однако происхождение этого кварца остаётся неясным: либо он был введён в состав композиции с добавкой глины, либо глина как активная добавка модифицировала продукты твердения из аморфного кремнезема в кристаллический. Поэтому этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Анализ ИК-спектров поглощения исследуемых составов показал также, что кремнефтористый натрий не полностью расходуется в реакциях твердения.

Метод рентгеновской дифрактометрии можно использовать для идентификации кристаллических фаз при содержании их в веществе не менее 2%. В настоящей работе с помощью этого метода проводились качественные исследования фазового состава жидкостекольных композиций без кварцевого микронаполнителя.

На рис.2 приведены рентгенограммы исходных компонентов.

Ниже приводится описание наиболее интенсивных полос в порядке убывания интенсивности:

кремнефтористый натрий – 2,29; 1,79; 3,32; 4,22; 3,06; 4,45; 1,66; 1,59; 1,91 Å ;

акриловый компаунд – 3,75; 3,13; 1,97; 2,26; 5,36; 2,57 Å ;

каолиновая глина представлена каолинитом (3,55; 7,11; 2,38 Å),

кварцем (3,33; 4,26; 2,49; 2,28; 1,71 Å), кальцитом (3,02; 2,02; 1,94 Å) и магнезитом (2,12; 1,94; 1,66 Å);

алюмотермический шлак К-5 – 2,71; 2,58; 3,47; 2,18; 1,53; 2,52; 2,04; 4,41; 3,59; 3,05 Å ;

присутствующий в шлаке корунд характеризуется следующими полосами: 2,10; 2,58; 1,61; 3,47; 2,41; 1,75 Å .

На рентгенограмме камня жидкостекольной смеси состава К без кварца (кремнефтористый натрий и жидкое стекло) присутствует полный набор линий кремнефтористого натрия с меньшей интенсивностью, чем на рентгенограмме чистого кремнефторида (рис.3).

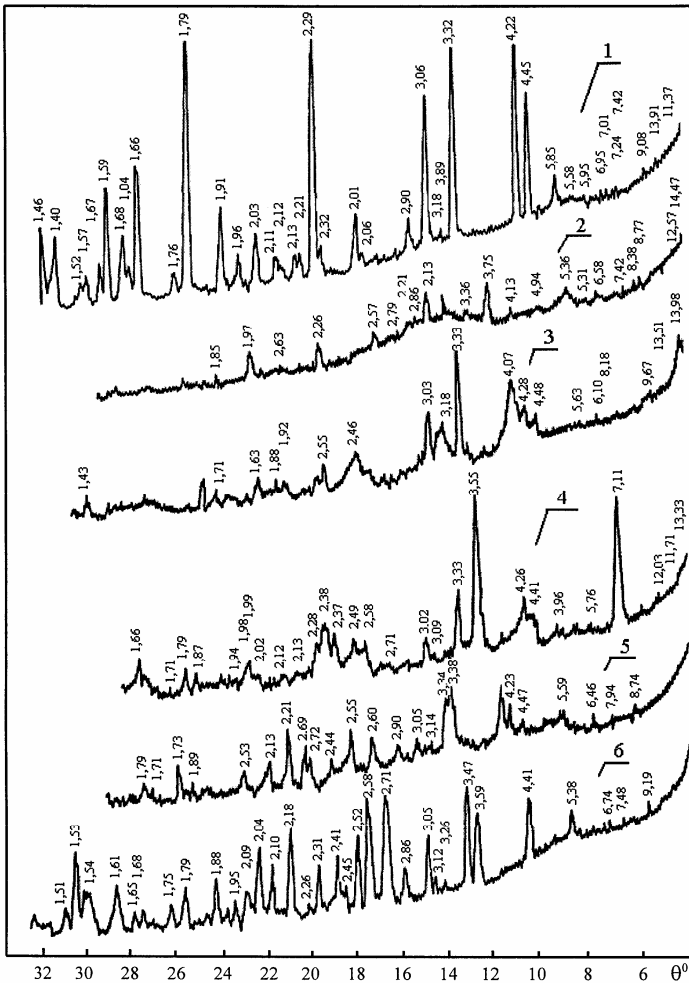


Рис. 2. Рентгенограммы исходных компонентов:

- 1 – кремнефтористого натрия; 2 – акрилового компаунда; 3 – бентонитовой глины;
4 – каолиновой глины; 5 – шамота; 6 – алюмотермического шлака

Рентгенограмма образца камня с алюмотермическим шлаком представлена линиями кремнефтористого натрия и шлака.

Рентгенограмма состава с добавками каолиновой глины и алюмотермического шлака характеризуется линиями кремнефторида, шлака, каолинита, кальцита, магнезита и кварца.

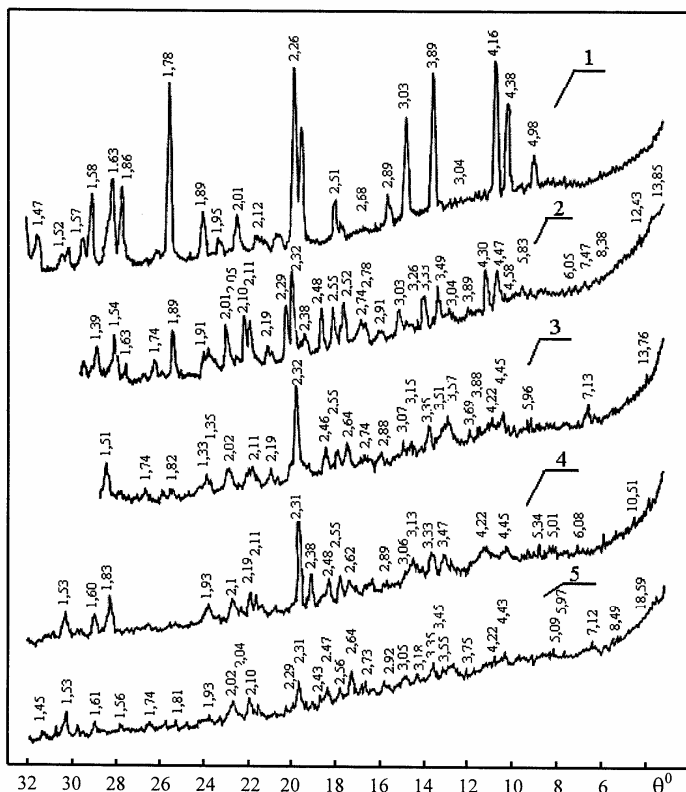


Рис.3 – Рентгенограммы цементного камня жидкостеклянных композиций без кварцевого микронаполнителя:
1 – состав К; 2 – состав 2; 3 – состав 1; 4 – состав 3; 5 – состав 4.

Рентгенограмма состава 4 с добавками акрилового компаунда представлена линиями кремнефтористого натрия и акрила.

При изучении полученных рентгенограмм были сделаны следующие выводы.

Продукты твердения жидкостеклянных смесей без добавок микронаполнителя представляют собой аморфные вещества, по крайней мере, в течение года, поскольку на рентгенограммах не обнаружено линий кристаллических новообразований.

При введении глины на рентгенограммах появляются линии кварца малой интенсивности. Однако неясно происхождение этого кварца: поступает ли он в смесь вместе с глиной или образуется из

аморфного кремнезема. Кремнефтористый натрий и акриловый компаунд, вводимые в жидкостекольные смеси, не полностью расходуются при их твердении, о чём свидетельствуют характерные для них линии уменьшенной интенсивности.

1.Бабушкина М.И. Жидкое стекло в строительстве. – Кишинев: Картя молovenя-скэ, 1971. – 223 с.

2.Винарский В.Л. Защитные покрытия и футеровки в строительстве. – К.: Будівельник, 1976. – 173 с.

3.Репин А.А., Хрусталеv Н.В., Кем А.Е. Антикоррозионные кислотоупорные материалы и покрытия в промышленном строительстве. – Челябинск: Кн. изд-во, 1988. – 155 с.

4.Корнеев В.И., Данилов В.В. Производство и применение растворимого стекла: Жидкое стекло. – Л.: Стройиздат, 1991. – 176 с.

5.Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.

6.Чехов А.П., Глушенко В.М. Захист будівельних конструкцій від корозії. – К.: Вища школа, 1994. – 224 с.

7.Супрун О.Ю. Жидкостекольные композиции для защиты строительных конструкций от коррозионных воздействий // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. Вып. 63. – К.: Техніка, 2005. – С.108-116.

8.Золотов М.С., Супрун О.Ю. Ресурсосберегающие жидкостекольные смеси для защиты строительных конструкций коммунальных предприятий от коррозии // Матеріали Всеукр. наук.-практ. конф. «Проблеми та перспективи енерго-, ресурсозбереження житлово-комунального господарства». – Алушта: ХОП НТТ КГ та ПО, ХНАМГ, 2005. – С.134-137.

9.Золотов М.С., Супрун О.Ю. Состав полимерсиликатов с применением акрилового компаунда // Тезисы докл. VII Междунар. науч.-техн. интернет-конф. «Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве». – Харьков: ХНАГХ, 2006. – С.55-56.

10.Супрун О.Ю., Золотов М.С. Жидкостекольные композиции для защиты от коррозии бетонных и железобетонных конструкций сооружений водоснабжения и водоотведения // Коммунальное хозяйство городов: Науч.-техн. сб. Вып. 74. – К.: Техніка, 2006. – С.336-340.

11.Кислотостійка полімерсилікатна композиція / Патент на корисну модель № 2-349 Украина, МПК C04B 28/26 (Шутенко Л.М., Волювач С.В., Золотов М.С., Супрун О.Ю. и др.); Опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1.

12.Шутенко Л.Н., Золотов М.С., Супрун О.Ю. Влияние температурных воздействий на прочность жидкостекольных композиций различных составов // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. трудов. – Вып. № 50. – Дн-ск.: ПГАСА, 2009. – С. 640-645.

Получено 21.06.2010