

2 А 175240 24.10 Бел
Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 66.01+666.972.5

Трахимчик Оксана Евгеньевна

**ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БЕТОНА
ОБРАБОТКОЙ РАСТВОРАМИ НА ОСНОВЕ
ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА МАГНИЯ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 2006

2А 175280

1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Сооружения из бетона и железобетона, как из любого другого материала, со временем подвергаются разрушению. В этой связи актуальной проблемой является обеспечение проектной долговечности бетонных и железобетонных конструкций.

В условиях эксплуатации на цементный камень действуют: природные воды под давлением или просто омывающие сооружения, промышленные и бытовые стоки, периодически и многократно повторяющиеся теплосмены (сезонные и дневные колебания температур), процессы увлажнения и высыхания (колебания атмосферной влажности, специфические условия службы). В этой связи проблема повышения долговечности бетона крайне актуальна.

В настоящее время разработан ряд специальных мероприятий, обеспечивающих снижение агрессивного воздействия на бетон, основными из которых являются: применение специальных цементов с относительно малым содержанием алита, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита; повышение тонкости помола цемента; хорошее уплотнение бетонной массы; правильный подбор соотношения между цементом, мелким и крупным заполнителем; уменьшение водоцементного отношения; введение в состав бетонной смеси специальных добавок, оказывающих влияние на процессы структурообразования бетона и др. Вышеперечисленные мероприятия относятся к мерам первичной защиты бетона. Однако они не всегда приводят к желаемому результату. Поэтому возникает необходимость применения мер вторичной защиты, которые предполагают поверхностную обработку (пропитку) сформированного бетона различными составами, изменяющими физико-химические и физико-механические свойства цементного камня и бетона.

В настоящее время для указанной цели предлагается целый ряд реагентов, от растительных масел и до растворов и эмульсий на основе неорганических и органических соединений. Однако данные пропиточные композиции широкого распространения не получили по причинам дефицитности, высокой стоимости и токсичности.

Одним из эффективных способов поверхностной обработки бетона является флюатирование – пропитка изделий растворами гексафторсиликатов магния, кальция, цинка и других металлов (флюаты). Однако и это направление практического применения не нашло, из-за отсутствия в странах СНГ, в том числе и в Республике Беларусь, производства флюатов, а это обусловлено тем, что данные по системному исследованию синтеза гексафторсиликатов двухвалентных металлов в литературе отсутствуют. Существующая потребность в указанных материалах покрывается за счет импорта из США, Германии, Италии и др. Стоимость, например, 1 тонны пропиточного состава «Burke-O-Lith» (фирма «Burke», США), основным компонентом которого является гексафторсиликат магния, составляет около 3500 у.е. и 6000 у.е. за 1 тонну порошкообразного продукта. По причине высокой стоимости применяется указанный материал для антикоррозионной защиты лишь наиболее ответственных бетонных и железобетонных сооружений.

Таким образом, получение кристаллического гексафторсиликата магния и пропиточного состава на его основе позволит решить важную задачу по повышению долговечности бетона на стадиях его приготовления и эксплуатации.

Связь работы с крупными программами и темами. Теоретические аспекты созданных технологий, разрабатывались в соответствии с заданием «Разработка и исследование способов получения флюатов для антикоррозионной защиты бетона» (№ гос. регистрации 2003699, 2003-2004 гг.), выполнявшимся по заданию Министерства образования РБ. Проведение научных исследований по получению кристаллического гексафторсиликата магния стимулировалось заданием 01.61 «Разработать технологию получения гексафторсиликата магния и выпустить опытно-промышленную партию», выполнявшимся в 2004-2005 гг. в рамках ГНПП «Химические технологии и производства» подпрограммы «Малотоннажная химия» (№ гос. регистрации 20042891). Разработка пропиточного состава «Сифтом» на основе гексафторсиликата магния и технологии флюатирования бетона осуществлялась в соответствии с хозяйственным договором «Разработка составов и технологии применения отечественных флюатирующих материалов для пропитки цементобетонов на основе анализа рынка и сравнительных испытаний материалов для антикоррозионной защиты цементобетонных поверхностей», выполняемым по заказу Департамента «Белавтодор» Министерства транспорта и коммуникаций РБ (№ гос. регистрации 20041671, сроки выполнения 2004-2006 гг.). Разработка комплексной химической добавки на основе гексафторсиликата магния в бетон и изучение механизма ее действия осуществлялось в рамках ГПЮФИ «Строительство и архитектура» в соответствии с заданием «Разработка научно-технологических основ получения химических добавок полифункционального назначения на основе гексафторсиликатов двухвалентных металлов для бетона» (№ гос. регистрации 20062499).

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы явилось исследование физико-химических основ синтеза гексафторсиликата магния, разработка технологии его получения, пропиточного состава и комплексной химической добавки на основе гексафторсиликата магния и исследование их защитного действия при поверхностной и объемной обработке бетона.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- синтезировать гексафторсиликат магния из гексафторкремниевой кислоты и каустического магнезита с максимальным выходом и высоким качеством целевого продукта;
- разработать пропиточный состав для поверхностного флюатирования (вторичная защита) и комплексную химическую добавку на основе гексафторсиликата магния для объемного флюатирования (первичная защита) бетона;
- исследовать характер защитного действия полученных химических реагентов и разработать процесс флюатирования;
- разработать технологию производства гексафторсиликата магния и пропиточного состава на его основе;
- провести опытно-промышленную апробацию технологии получения гексафторсиликата магния и пропиточного состава;

- разработать комплект нормативно-технической документации на кристаллический гексафторсиликат магния и пропиточный состав на его основе;
- провести расчет технико-экономической эффективности производства гексафторсиликата магния и пропиточного состава.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является технологический процесс получения кристаллического гексафторсиликата магния из гексафторкремниевой кислоты и каустического магнезита и пропиточного состава на его основе и процесс флюатирования бетона.

Предмет исследования – установление оптимального технологического режима получения гексафторсиликата магния и пропиточного состава на его основе и изучение механизма их действия при поверхностной и объемной обработке бетона.

Методология и методы проведения исследования. Состав исходных компонентов и синтезированного гексафторсиликата магния определяли методами рентгенофазового и химического анализов. Исследование природы химических связей гексафторсиликата магния и образующихся продуктов реакции исследовали с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием. Определение физико-механических свойств бетона, обработанного пропиточным составом на основе гексафторсиликата магния (морозостойкость, предел прочности при сжатии и изгибе, водопоглощение, капиллярное водонасыщение) проводили по стандартным методикам. Совокупность вышеуказанных методов исследования позволил в полном объеме решить поставленные задачи.

Научная новизна. С помощью комплекса химических и физико-химических методов исследования определены количественные значения параметров синтеза гексафторсиликата магния из гексафторкремниевой кислоты и каустического магнезита влияющие на выход целевого продукта: избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрии, температура реакционной среды, температура выпаривания раствора гексафторсиликата магния, концентрация гексафторкремниевой кислоты, гидродинамические условия в реакторе. Установлено, что только при одновременном действии таких важнейших технологических параметров как температура выпаривания раствора ($40-50^{\circ}\text{C}$) и избыток гексафторкремниевой кислоты (7-10 мас. %) резко возрастает пересыщение в системе, приводящее к доминированию скорости роста кристаллов над скоростью их образования, в результате чего достигается максимально высокий выход (97-99 %) крупнокристаллического гексагидрата гексафторсиликата магния.

Разработан способ поверхностной обработки изделий из бетона и железобетона путем его двукратной пропитки раствором гексафторсиликата магния концентрацией 5 % и 15 %. Методом микрорентгеноспектрального анализа установлено, что при введении поверхностно-активных веществ в флюат достигается увеличение глубины проникновения его в бетон в 2-2,5 раза. Защитное действие пропиточного состава состоит в создании плотного поверхностного слоя бетона, образующегося вследствие кристаллизации водонерастворимых фаз в поровом пространстве, в результате чего достигается снижение водопоглощения и капиллярного водонасыщения на 8-10 % и 35-40 % соответственно

и как следствие повышение морозостойкости на 2 марки и прочности на сжатие на 25-30 %.

Объемная обработка бетона, осуществляемая на стадии его приготовления, вызывает изменение механизма гидратационно-кристаллизационных процессов, обусловленных взаимодействием гексафторсиликата магния с клинкерными минералами, что приводит к образованию гидросиликатов кальция на основе белита, характеризующегося низким темпом набора прочности. Введение К-солей летучих кислот снижает термодинамическую вероятность протекания указанной реакции, способствуя формированию структуры камня, за счет образования гидросиликатов кальция. В результате взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующегося вследствие гидролиза алита, с гексафторсиликатом магния и быстрого протекания кристаллизации новых фаз улучшаются физико-механические свойства бетона.

Практическая и экономическая значимость полученных результатов.

Разработана новая технология получения гексафторсиликата магния из гексафторкремниевой кислоты и каустического магнезита, защищенная патентом РБ на изобретение № 7658 с приоритетом от 08.01.2003 г.

Разработан пропиточный состав на основе гексафторсиликата магния (заявка на изобретение «Пропиточный состав для бетона» № а 20040892 от 23.09.2004 г.).

Технология получения гексафторсиликата магния и пропиточного состава на его основе успешно прошла апробацию в цехе фторсолей на ОАО «Гомельский химический завод». На кристаллический гексафторсиликат магния и пропиточный состав «Сифтом» разработаны и утверждены комплекты нормативно-технической документации (лабораторный и опытно-промышленный технологический регламенты и технические условия ТУ ВУ 100354659.058-2006 и ТУ ВУ 100354659.460-2006).

Проведены технические испытания бетона, обработанного пропиточным составом на основе гексафторсиликата магния в лаборатории минеральных вяжущих и бетонов Республиканского унитарного предприятия «БелдорНИИ» (г. Минск) и в Научно-исследовательском, проектно-конструкторском и технологическом институте бетона и железобетона «НИИЖБ» (г. Москва) с положительными результатами.

Экономический эффект от использования пропиточного состава на основе гексафторсиликата магния отечественного производства при вторичной защите бетонных конструкций только за счет снижения стоимости продукта по сравнению с американским аналогом «Burke-O-Lith» составит 8880 тысяч у.е. при объеме потребления его в Республике Беларусь и Российской Федерации 3000 тонн в год.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Параметры синтеза кристаллического гексафторсиликата магния, обеспечивающие максимальный выход и высокое качество целевого продукта.
2. Установление высокой эффективности совместного действия температуры выпаривания раствора гексафторсиликата магния и избытка гексафтор-

кремниевой кислоты на выделение крупнокристаллического $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ с максимальным выходом.

3. Состав комплексной химической добавки и пропиточного раствора на основе гексафторсиликата магния и их влияние на физико-механические свойства обработанного бетона.

4. Результаты изучения механизма поверхностного и объемного флюатирования бетона.

5. Технология производства гексафторсиликата магния и пропиточного состава на его основе из гексафторкремниевой кислоты и каустического магнетита и технология флюатирования бетона.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, планировании эксперимента и его проведении, анализе полученных результатов, подготовке публикаций и научных докладов, разработке и утверждении нормативно-технической документации, испытании технологии и выпуске опытно-промышленных партий гексафторсиликата магния и пропиточного состава на его основе на ОАО «Гомельский химический завод».

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на Белорусско-польском научно-практическом семинаре (Брест, 2002 г.), Международной научно-технической конференции «Новые технологии в химической промышленности» (Минск, 2002 г.), 15 Internationale Baustofftagung «Ibausil» (Weimar, 2003 г.), Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2003 г.), XI Международном научно-методическом межвузовском семинаре «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь» (Брест, 2004 г.), 69-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, 2005 г.), Международной научно-технической конференции «Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития» (Минск, 2005 г.), 70-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, 2006 г.).

Опубликованность результатов. По результатам исследований опубликовано 11 научных работ, в том числе 9 статей и материалов конференций, 2 тезисов докладов. Получен патент РБ № 7658 «Способ получения гексафторсиликата магния» с приоритетом от 08.01.2003 г. Подана заявка «Пропиточный состав для бетона» на получение патента РБ (№ а 20040892 от 23.09.2004 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, основных результатов и выводов, списка использованных источников и приложений. Объем диссертации 261 лист машинописного текста. Диссертация содержит 17 рисунков, 27 таблиц, 223 литературных источника, 22 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы.

В обзоре приведены современные представления о долговечности бетонных и железобетонных конструкций, рассмотрены имеющиеся в литературе методы и приемы ее повышения, показана перспективность использования химических реагентов для указанной цели, как на стадии приготовления бетона, так и на стадии его эксплуатации.

Анализ литературных и патентных источников показал, что наиболее эффективным способом повышения эксплуатационных свойств бетона является его обработка флюатами, основным компонентом которых являются гексафторсиликаты магния, кальция, цинка и других металлов. Однако имеющиеся литературные сведения свидетельствуют об отсутствии единства взглядов по данному методу повышения долговечности бетона, что диктует необходимость проведения исследований в этом направлении.

Кроме того, как показал анализ литературных и патентных источников, гексафторсиликаты двухвалентных металлов, в частности гексафторсиликат магния, в отличие от других фторсодержащих солей, относятся к числу мало изученных. Имеющиеся в литературе публикации носят не полный и порой противоречивый характер, до сих пор нет единого мнения относительно оптимальных технологических параметров их получения и, как следствие, отсутствие технологии его получения.

На основании изложенного в первой главе материала поставлена цель и определены основные задачи исследования.

Во второй главе описаны характеристика исходных материалов и методы исследования.

Для синтеза гексафторсиликата магния использовалась гексафторкремниевая кислота концентрацией 12-14 % полученная путем абсорбции фтористых газов водой в цехе экстракционной фосфорной кислоты на ОАО «Гомельский химический завод» и каустический магнезит, полученный в результате улавливания пыли, образующейся при производстве спеченного периклазового порошка на ОАО «Комбинат Магнезит» (г. Сатка, Челябинская обл., РФ) марки ПМК-75 по ГОСТ 1216-87.

Для разработки пропиточного состава на основе гексафторсиликата магния и исследования его защитных свойств использовались бетонные образцы-кубы с размером ребра 70 мм и образцы-балочки размером 40×40×160 мм, приготовленные из цемента производства ОАО «Красносельскстройматериалы» марки ПЦ 500 – Д0 по ГОСТ 10178-85 и заполнителей, общее содержание которых составляло не менее 75 %. В качестве мелкого заполнителя был использован природный песок по ГОСТ 6139-91, крупного – гранитный щебень фракции 5-20 мм по ГОСТ 8267-93.

Состав исходных компонентов и синтезированного гексафторсиликата магния определяли методами рентгенофазового (ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$) и химического анализа по стандартным методикам. Исследование природы химических связей соединений, образующихся в процессе синтеза гексафторсиликата магния,

проводили с помощью инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием (NEXUS, 300-4000 см^{-1}). Изучение и определение элементного состава новообразований в порах бетонного камня осуществляли методом точечного микро-рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Cam Scan с микро-рентгеноспектральным анализатором AN 10000.

Физико-механические свойства бетона, обработанного пропиточным составом (предел прочности при сжатии, морозостойкость, водопоглощение, капиллярное водонасыщение, водонепроницаемость) проводили в соответствии с ГОСТ 10180-90, 10060.0-10060.2, 2409-95, 23558, 12730.5.

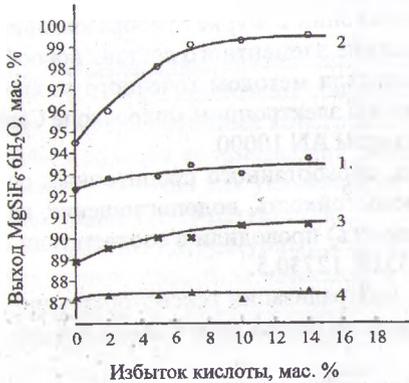
В третьей главе исследован процесс нейтрализации гексафторкремниевой кислоты каустическим магнезитом, установлен состав полученного продукта и изучены его свойства.

Разработка режима синтеза гексафторсиликата магния велась, варьируя следующими технологическими параметрами: концентрациями реагентов и их соотношением, температурой синтеза и выпаривания раствора, порядком сливания реагентов – суспензии каустического магнезита и раствора гексафторкремниевой кислоты, интенсивностью перемешивания раствора при его кристаллизации. За функцию оптимизации был принят выход гексафторсиликата магния.

Известно, что при получении многих неорганических солей на процесс влияют не только основные технологические параметры (температура, концентрация реагирующих веществ и др.), но и порядок сливания реагентов, особенно, когда выделение целевого продукта осуществляется путем кристаллизации последнего. Установлено, что осуществление обратного порядка сливания реагентов, а именно введение суспензии каустического магнезита в раствор кислоты, менее технологичен, поскольку суспензию сложнее равномерно дозировать по сравнению с раствором. В этой связи исследования по изучению режима синтеза гексафторсиликата магния проводились при смешивании исходных компонентов, предполагающем добавление порошкообразного каустического магнезита в раствор гексафторкремниевой кислоты, что позволило обеспечить максимальный выход целевого продукта и упростило аппаратурное оформление технологического процесса за счет исключения стадии приготовления водной суспензии каустического магнезита.

Результаты исследований показали, что оптимальной для синтеза кристаллического гексафторсиликата магния является концентрация гексафторкремниевой кислоты 10-20 мас. %. На ОАО «Гомельский химический завод» при производстве экстракционной фосфорной кислоты в результате абсорбции фтористых газов водой образуется гексафторкремниевая кислота концентрацией 12-14 мас. %. Увеличить ее концентрацию технически сложно, так как концентрирование кислоты сопряжено с резким ростом ее агрессивного воздействия на материал выпарного оборудования. По этой причине, для исследований использовали гексафторкремниевую кислоту концентрацией 14 мас. %.

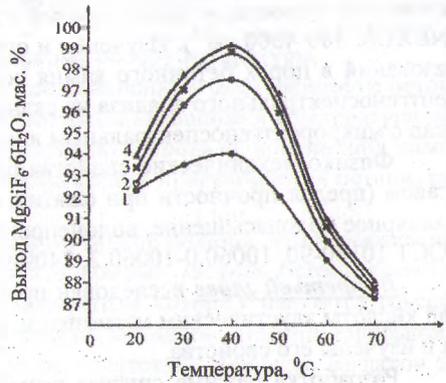
Зависимость выхода гексафторсиликата магния от избытка против стехиометрически необходимого количества гексафторкремниевой кислоты приведена на рис. 1.



Температура синтеза, °С:
1 - 20; 2 - 40; 3 - 60; 4 - 70

Рис. 1

Зависимость выхода $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
от избытка против стехиометрии H_2SiF_6



Избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрии, %: 1 - 0; 2 - 2; 3 - 7; 4 - 14

Рис. 2

Влияние температуры синтеза
на выход $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Из рис. 1 видно, что с увеличением избытка кислоты до 7-10 % выход гексафторсиликата магния увеличивается, так как в системе $\text{MgSiF}_6 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ при повышении содержания свободной гексафторкремниевой кислоты в маточном растворе снижается растворимость гексафторсиликата магния, а это, в свою очередь, положительно сказывается на выходе $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Применение избытка гексафторкремниевой кислоты более 10 мас. % не оказывает существенного влияния на выход гексафторсиликата магния. На основании полученных данных сделан вывод о необходимости применения избытка H_2SiF_6 при синтезе гексафторсиликата магния, так как в данном случае реакция при прочих равных условиях протекает более полно.

При изучении влияния температуры реакционной смеси на выход кристаллов гексафторсиликата магния варьировали температурой реакционной смеси в диапазоне от 20 до 70° С. Синтез при более высоких температурах не проводился, так как согласно литературным данным при температуре выше 70°С начинает протекать процесс гидролиза гексафторсиликата магния с образованием фторида магния и кремневой кислоты. Как показали экспериментальные данные, при повышении температуры реакционной смеси до 30-40° С и сохранении неизменными всех остальных параметров синтеза увеличивается выход $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, поскольку температурный фактор при синтезе хорошо растворимых веществ играет весьма значительную роль. Это связано с тем, что скорость образования малорастворимых веществ пропорциональна величине e^{-T} , в то время как для систем хорошо растворимых веществ эта величина пропорциональна $e^{-1/T}$, т.е. для хорошо растворимых веществ зависимость скорости их образования от температуры существенна. При дальнейшем повышении температуры до 50° С и выше, несмотря на уменьшение вязкости и улучшение

условий диффузии проникновения кислоты вглубь частичек магнезита, наблюдается снижение выхода гексафторсиликата магния, т.к. при температурах выше 50°C гексафторсиликат магния подвергается гидролитическому разложению с образованием фторида магния и аморфного оксида кремния. Кроме того, содержащиеся в растворе ионы SiF_6^{2-} также неустойчивы и склонны к гидролизу. Образование фторида магния в результате синтеза гексафторсиликата магния подтверждается рентгенофазовым анализом.

При выделении кристаллического гексафторсиликата магния из раствора исследовали влияние температуры кристаллизации на его выход.

В связи с тем, что растворимость гексафторсиликата магния в интервале температур от 0°C до 60°C изменяется всего лишь на $\sim 10\%$, по этой причине кристаллизация охлаждением для данного случая является не эффективной. Учитывая вышесказанное, пересыщение в системе создавалось за счет частичного удаления растворителя при выпаривании раствора. Установлено, что максимальный выход кристаллического гексафторсиликата магния достигается при температуре выпаривания $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$. Кроме того, в ходе эксперимента отмечено, что с повышением температуры выпаривания увеличивается не только выход кристаллического продукта, но и размер кристаллов $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость размера кристаллов гексафторсиликата магния от избытка кислоты против стехиометрии и температуры выпаривания

Избыток H_2SiF_6 против стехиометрии, мас. %	Модуль крупности кристаллов $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре выпаривания, $^{\circ}\text{C}$			
	20	30	40	50
5	2,4	2,4	2,3	1,9
7	2,5	2,6	2,5	1,9
10	3,8	3,8	3,6	2,1
14	3,7	3,8	3,7	2,2

При применяемых пересыщениях и других неизменных параметрах синтеза (температура синтеза – $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$, концентрация гексафторкремниевой кислоты – 14% ; избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрии – 10% , температура выпаривания 40°C) обнаруживается осаждение кристаллов гексафторсиликата магния с модулями крупности лежащими в диапазоне от 3,6 до 3,8. Установлено, что получение крупнокристаллического гексагидрата гексафторсиликата магния с максимальным выходом достигается только при совместном действии температуры выпаривания его раствора и избытка гексафторкремниевой кислоты, в результате чего резко возрастает пересыщение в системе, приводящее к доминированию скорости роста кристаллов над скоростью их образования.

На основании системного исследования параметров синтеза выявлены их оптимальные значения, обеспечивающие получение крупнокристаллического

гексафторсиликата магния с максимальным выходом: концентрация гексафторкремниевой кислоты – 12-14 мас. %; избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрии – 7-10 мас. %; температура синтеза – 30-40⁰ С; температура выпаривания – 40-50⁰ С; гидродинамические условия в реакторе – $Re_m = 34400-34600$.

Четвертая глава посвящена разработке химических препаратов на основе гексафторсиликата магния для бетона.

Разработан пропиточный состав и технология флюатирования бетона, при этом варьировали кратностью пропитки и концентрацией раствора гексафторсиликата магния для каждого слоя. При разработке пропиточного состава на основе гексафторсиликата магния проводили оценку защитных свойств комплексно по величине и изменению во времени показателей капиллярного водонасыщения, водопоглощения образцов при погружении в воду, прочности на сжатие и изгиб, морозостойкости и атмосферостойкости.

Установлено, что оптимальным режимом обработки бетона является его пропитка в два приема с концентрацией гексафторсиликата магния 5 мас. % и 15 мас. %, При этом происходит уплотнение поверхностного слоя бетона, вследствие кристаллизации водонерастворимых фаз в поровом пространстве, в результате чего достигается снижение водопоглощения и капиллярного водонасыщения на 8-10 % и 35-40 % соответственно и, как следствие, повышение морозостойкости на 2 марки и прочности при сжатии на 25-30 %. С целью изучения природы новообразований было проведено рентгенографическое исследование цементного камня, обработанного пропиточным составом и контрольного (не пропитанного) образца. Установлено, что в результате обработки цементного камня пропиточным составом (вторичная защита бетона) водорастворимый $Ca(OH)_2$ взаимодействует с гексафторсиликатом магния с образованием водонерастворимых фторидов магния и кальция. Однако глубина проникновения в бетон такой пропитки составляет лишь 2-3 мм.

Из литературных источников известно, что глубина проникновения некоторых пропиточных композиций вглубь бетона существенно зависит от поверхностного натяжения раствора. Как известно, наиболее эффективными химическими соединениями, снижающими вязкость растворов, являются поверхностно-активные вещества. Однако сведений касающихся влияния ПАВ на повышение эффективности проникновения флюатов в бетон в литературе не обнаружено. В этой связи из многочисленной группы поверхностно-активных веществ были отобраны следующие: уайт-спирит, алкилбензолсульфонат натрия и щелочной сток производства капролактама, с той целью, чтобы апробировать в качестве разжижителей различные классы соединений. Микрорентгеноспектральным анализом образцов установлено, что глубина проникновения пропиточного состава в присутствии уайт-спирита составляет 6-7 мм, а это в свою очередь положительно сказывается на прочности бетонных образцов.

Однако снижение пористости лишь поверхностного слоя бетона не достаточно, особенно это касается армированных изделий, где требуется высокая надежность железобетонных конструкций, что вызвало необходимость разработ-

ки первичной защиты бетона – процесса объемного флюатирования, т.е. введение пропиточного состава в бетон на стадии его приготовления.

При разработке химической добавки на основе гексафторсиликата магния в бетон варьировали количеством $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ от 0,1 до 5 % от массы цемента, однако во все сроки твердения у объемно-флюатированных образцов бетона наблюдался спад прочности по сравнению с контрольными образцами. Для детального изучения процессов гидратации и твердения цементного вяжущего в бетоне с участием гексафторсиликата магния проводили исследования на индивидуальных минералах портландцементного клинкера опытного завода НИИЦемент. Гексафторсиликат магния вводился в количестве 0,1 % от массы цемента, поскольку, как было установлено, достигается наименьшее снижение предела прочности при сжатии бетонных образцов.

Экспериментальные данные показали, что деструктивная роль гексафторсиликата магния на ранней стадии твердения бетона состоит в «переводе» части алита в белит, который, как известно, характеризуется низкой гидравлической активностью в ранние сроки твердения. Для предотвращения протекания указанной реакции вводили ускоритель твердения – карбонат калия, который обеспечивал быстрое твердение бетона. Установлено, что в первую очередь K_2CO_3 интенсифицирует процессы гидратации и гидролиза цементных минералов, приводящие к быстрому схватыванию и твердению бетона и положительно сказывающиеся на прочности образцов. Образующийся в результате этого $Ca(OH)_2$ взаимодействует с гексафторсиликатом магния с образованием водонерастворимых фторидов магния и кальция и оксида кремния, которые способствуют формированию плотной структуры камня, что подтверждается рассчитанной термодинамической вероятностью протекания указанных реакций.

Оптимальный состав комплексной химической добавки для объемного флюатирования бетона следующий (% от массы цемента): гексафторсиликат магния – 0,1, карбонат калия – 0,5. Сравнительная характеристика свойств бетона при введении химических добавок (табл. 2) показала, что при объемном

Таблица 2

Свойства бетона при введении химических добавок

№ п/п	Содержание добавки, % от массы цемента	Прочность на сжатие, МПа, в возрасте, сут		Водопоглощение, %	Морозостойкость, F
		14	28		
1	Контрольный образец	26,4	37,6	6,7	300
2	0,1% $MgSiF_6$	20,7	31,7	6,6	400
3	0,5 % K_2CO_3	31,6	49,8	6,9	300
4	0,1 % $MgSiF_6$ + 0,5 % K_2CO_3	38,3	73,1	5,8	500

флюатировании образцов бетона достигается увеличение прочности на сжатие в 1,8-2,0 раза и морозостойкости на 2 марки. Существенный рост указанных свойств объемно-флюатированных образцов достигается за счет заполнения пор кристаллами нерастворимых солей и как следствие формирования плотной

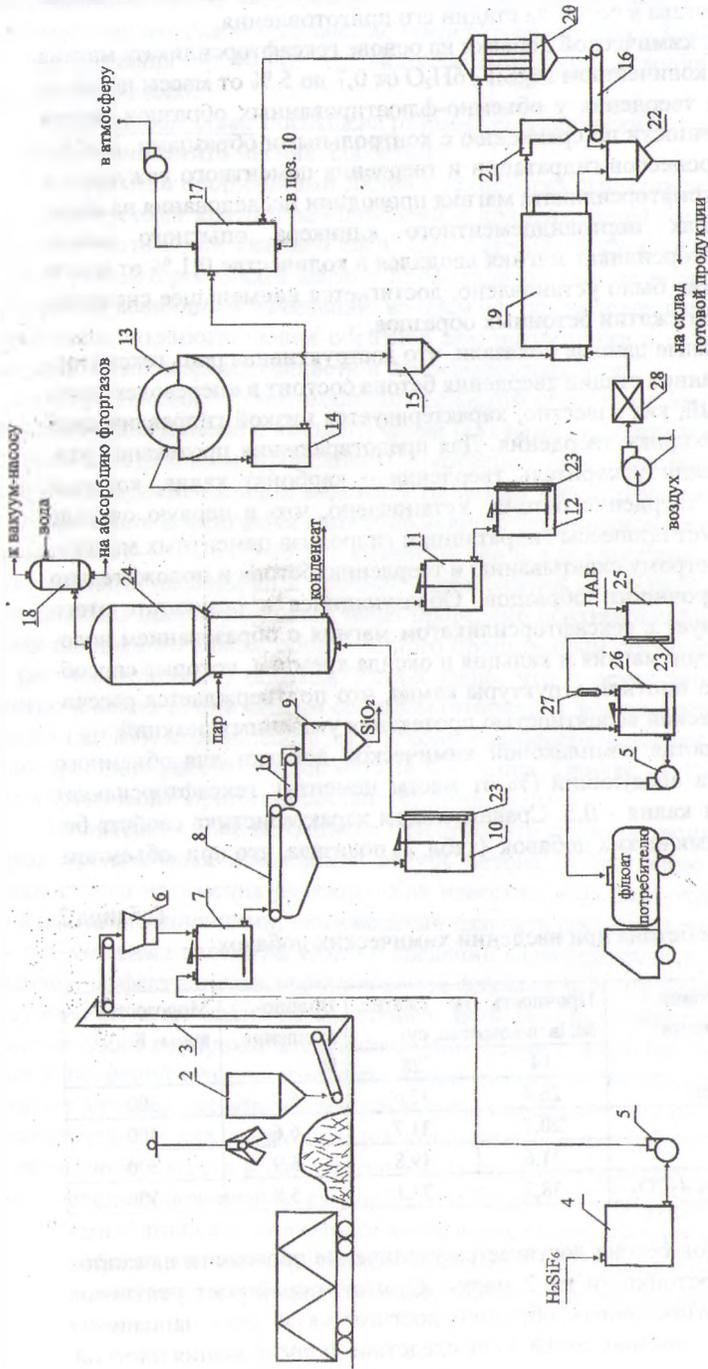


Рис. 3

Технологическая схема получения кристаллического гексафторсиликата магния и пропиточного состава "Сифтом" на его основе

1-воздуходувка; 2-приемный бункер каустического магнетита; 3-элеватор; 4-приемный бак гексафторкремневой кислоты; 5-насос; 6-весовой дозатор; 7-реактор; 8-ленточный вакуум-фильтр; 9-сборник кремнегеля; 10, 12-промежуточные емкости; 11-кристаллизатор; 13-барабанный вакуум-фильтр; 14-сборник маточного раствора; 15-бункер; 16-конвейер; 17-абсорбер; 18-барометрический конденсатор; 19-сушилка; 20-циклон; 21-фильтр; 22-бункер готового продукта; 23-погрузочный насос; 24-выпарной аппарат; 25-приемный бак ПАВ; 26-смеситель; 27-мерник; 28-халорифер.

структуры камня, подтверждением этого является снижение водопоглощения на 10-13 %.

В пятой главе разработаны технологии производства кристаллического гексафторсиликата магния и пропиточного состава «Сифтом» на его основе и технология флюатирования бетона.

На основании результатов физико-химических исследований разработаны технологические схемы производства кристаллического гексафторсиликата магния и пропиточного состава на его основе (рис. 3) и технологии объемного и поверхностного флюатирования бетона и проведена их успешная опытно-промышленная апробация.

Организация участка по производству пропиточного состава «Сифтом» на основе гексафторсиликата магния по указанным технологиям мощностью около 3000 тонн в год в настоящее время осваивается в цехе фторсолей на ОАО «Гомельский химический завод».

Разработан и утвержден комплект нормативно-технической документации на кристаллический гексафторсиликат магния (опытно-промышленный технологический регламент и технические условия ТУ ВУ 100354659.058-2006) и пропиточный состав «Сифтом» (лабораторный технологический регламент, технические условия ТУ ВУ 100354659.460-2006 и «Рекомендации по защите поверхностей бетонных и железобетонных конструкций способом пропитки при строительстве, ремонте и содержании автомобильных дорог и искусственных сооружений»).

Проведено тестирование бетона, обработанного пропиточным составом «Сифтом» на основе гексафторсиликата магния в испытательном центре Республиканского унитарного предприятия «БелдорНИИ» (г. Минск) и в Научно-исследовательском, проектно-конструкторском и технологическом институте бетона и железобетона «НИИЖБ» (г. Москва), которое показало высокую эффективность, не уступающую пропиточному составу-аналогу «Burke-O-Lith» (фирма «Burke», США).

Экономический эффект от использования пропиточного состава на основе гексафторсиликата магния отечественного производства при вторичной защите бетонных конструкций только за счет снижения стоимости продукта по сравнению с американским аналогом «Burke-O-Lith» составит 8880 тысяч у.е. при объеме потребления его в Республике Беларусь и Российской Федерации 3000 тонн в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследован процесс нейтрализации гексафторкремниевой кислоты каустическим магнезитом, установлен состав полученного продукта и изучены его свойства. На основании системного исследования параметров синтеза выявлены их оптимальные значения, обеспечивающие получение гексагидрата гексафторсиликата магния высокого качества с выходом не менее 98 мас. %: концентрация гексафторкремниевой кислоты – 12-

14 мас. %; ее избыток против стехиометрии – 7-10 мас. %; температура синтеза – 30-40⁰ С; температура выпаривания – 40-50⁰ С; гидродинамические условия в реакторе – $Re_m = 34400-34600$.

2. Установлено, что получение крупнокристаллического гексагидрата гексафторсиликата магния с максимальным выходом достигается только при совместном действии температуры выпаривания его раствора и избытка гексафторкремниевой кислоты, в результате чего резко возрастает переизбыток в системе, приводящее к доминированию скорости роста кристаллов над скоростью их образования.

3. Разработан пропиточный состав «Сифтом» и режим поверхностного флюотирования бетона. Концентрация гексафторсиликата магния в растворе для двукратной пропитки бетона составляет 5 % и 15 %. Методом микрорентгеноспектрального анализа установлено, что при введении поверхностно-активных веществ в флюот достигается увеличение глубины проникновения его в бетон 2-2,5 раза. Изучено защитное действие пропиточного состава, состоящее в уплотнении поверхностного слоя бетона, вследствие кристаллизации водонерастворимых фаз в поровом пространстве, в результате чего достигается снижение водопоглощения и капиллярного водонасыщения на 8-10 % и 35-40 % соответственно и, как следствие, повышение морозостойкости на 2 марки и прочности при сжатии на 25-30 %.

4. Изучены процессы, происходящие при объемном флюотировании бетона. Показано, что гексафторсиликат магния вызывает изменение механизма гидратационно-кристаллизационных процессов, обусловленных взаимодействием гексафторсиликата магния с трехкальциевым силикатом, приводящее к образованию гидросиликатов кальция на основе белита, характеризующегося низким темпом набора прочности. Введение К-солей летучих кислот снижает термодинамическую вероятность протекания указанной реакции, способствуя формированию структуры камня, за счет образования гидросиликатов кальция. В результате взаимодействия $Ca(OH)_2$, образующегося вследствие гидролиза алита, с гексафторсиликатом магния и быстрого протекания кристаллизации новых фаз увеличивается плотность бетона и, как следствие, достигается снижение водопоглощения на 10-13 %, повышение прочности ~ в 2 раза, морозостойкости на 2 марки.

5. Разработана технология производства кристаллического гексафторсиликата магния и пропиточного состава «Сифтом» на его основе и успешно проведена их опытно-промышленная апробация на ОАО «Гомельский химический завод». Проведенные физико-химические испытания состава «Сифтом» и бетона, обработанного им, показали его высокую эффективность, не уступающую пропиточному составу «Burke-O-Lith» (фирма «Burke», США). Разработан и утвержден комплект нормативно-технической документации на кристаллический гексафторсиликат магния (опытно-промышленный технологический регламент и технические условия ТУ ВУ 100354659.058-2006) и пропиточный состав «Сифтом» (технические условия ТУ ВУ 100354659.460-2006, лабораторный технологиче-

ский регламент и «Рекомендации по защите поверхностей бетонных и железобетонных конструкций способом пропитки при строительстве, ремонте и содержании автомобильных дорог и искусственных сооружений»).

6. Экономический эффект от использования пропиточного состава на основе гексафторсиликата магния отечественного производства при вторичной защите бетонных конструкций только за счет снижения стоимости продукта по сравнению с американским аналогом «Burke-O-Lith» составит 8880 тысяч у.е. при объеме потребления его в Республике Беларусь и Российской Федерации 3000 тонн в год.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Статьи, опубликованные в журналах и сборниках трудов

1. Кузьменков М.И., Трахимчик О.Е., Марковка Д.М. Эффективный химический препарат «Сифтом» для повышения долговечности бетона // Технологии бетонов. – 2006. – № 1. – С. 62-64.

2. Кузьменков М.И., Трахимчик О.Е. Способ получения гексафторсиликата магния // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2006. – № 2. – С. 97-99.

3. Трахимчик О.Е., Кузьменков М.И. Синтез гексафторсиликата магния из технического сырья // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2006. – № 3. – С. 92-95.

4. Трахимчик О.Е. Исследование процесса получения гексафторсиликата магния // Труды Белорус. госуд. технологич. ун-та. Сер. 3. Химия и технология неорганич. веществ. – 2006. – Вып. 11. – С. 79-82.

Тезисы докладов и материалы конференций

5. Трахимчик О.Е., Бусел Д.А. Повышение коррозионной устойчивости бетонов путем флюатирования // 53-я студенческая научно-техническая конференция: Тез. докл., Минск, 20-25 мая 2002 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск, 2002. – С. 206-207.

6. Кузьменков М.И., Трахимчик О.Е. Флюат для антикоррозионной защиты бетона // Белорусско-польский научно-практический семинар: Тез. докл., Брест, 9-11 октября 2002 г. / Белорусский институт системного анализа и информационного обеспечения научно-технической сферы. – Брест, 2002. – С. 213.

7. Кузьменков М.И., Трахимчик О.Е. Флюат для антикоррозионной защиты бетона // Новые технологии в химической промышленности: Материалы МНТК, Минск, 20-22 ноября 2002 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск, 2002. – С. 175-177.

8. Kuzmenkov M.I., Trakhimchik O.E. Fluats based on fluosilikates of double-valence metals for anticorrosion protection of concrete // 15 Internationale Baustofftagung, 24-27 September 2003. – p. 1013-1016.

9. Трахимчик О.Е., Кузьменков М.И., Марковка Д.М. Повышение долговечности бетона флюатированием // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы МНТК, Минск, 26-28 ноября 2003 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск, 2003. – С. 32-34.

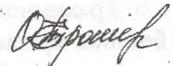
10. Кузьменков М.И., Трахимчик О.Е., Марковка Д.М. Новый пропиточный материал «Сифтом» для повышения долговечности бетона // Приложение к Вестнику Брестского государственного технического университета. Строительство и архитектура (Материалы XI Международного научно-методического межвузовского семинара «Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров Республики Беларусь»), Брест, 25-27 ноября 2004 г. / Брестский государственный технический университет. – Брест, 2004. – С. 29-34.

11. Трахимчик О.Е. Пропиточный состав для повышения долговечности бетона // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития: Материалы МНТК, Минск, 25-26 мая 2005 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск, 2005. – С. 160-163.

Патенты и заявки на изобретение

12. Патент 7658 С1 ВУ, МПК⁷ С 01В 33/10. Способ получения гексафторсилката магния / М.И. Кузьменков, О.Е. Трахимчик, А.А. Людков и др. – № а 20030011; Заявл. 08.01.2003; Оpubл. 13.09.2005.

13. Кузьменков М.И., Трахимчик О.Е., Брусничкин Н.В. Пропиточный состав для бетона (заявка на изобретение № а 20040892 от 23.09.2004 г.).



Трахимчик Оксана Евгеньевна

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ БЕТОНА ОБРАБОТКОЙ РАСТВОРАМИ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА МАГНИЯ

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТ МАГНИЯ,
ПРОПИТОЧНЫЙ СОСТАВ «СИФТОМ», БЕТОН, ПРОПИТКА,
КОМПЛЕКСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ДОБАВКА, ОБЪЕМНОЕ
ФЛЮАТИРОВАНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ

Объектом исследования является технологический процесс получения кристаллического гексафторсиликата магния из гексафторкремниевой кислоты и каустического магнезита и пропиточного состава на его основе и процесс флюатирования бетона. Предмет исследования – установление оптимального технологического режима получения гексафторсиликата магния и пропиточного состава на его основе и изучение механизма их действия при поверхностной и объемной обработке бетона.

Цель работы – исследование физико-химических основ синтеза гексафторсиликата магния, разработка технологии его получения, пропиточного состава и комплексной химической добавки на основе гексафторсиликата магния и исследование их защитного действия при поверхностной и объемной обработке бетона.

Разработаны параметры синтеза гексафторсиликата магния и пропиточного состава на его основе из гексафторкремниевой кислоты и каустического магнезита. Установлено совместное действие температуры выпаривания раствора гексафторсиликата магния и избытка гексафторкремниевой кислоты, что обеспечивает получение крупнокристаллического $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ с максимальным выходом. Разработан пропиточный состав «Сифтом» и комплексная химическая добавка на основе гексафторсиликата магния и исследован механизм защиты при поверхностном и объемном флюатировании бетона. По эффективности защиты разработанные материалы не уступают американскому аналогу «Burke-O-Lith».

Разработан и утвержден комплект нормативно-технической документации на кристаллический гексафторсиликат магния и пропиточный состав «Сифтом». Разработана технология получения кристаллического гексафторсиликата магния и пропиточного состава на его основе и технология флюатирования, проведена их успешная опытно-промышленная апробация. Показано, что внедрение технологии производства кристаллического гексафторсиликата магния и пропиточного состава на его основе позволяет решить важную задачу по повышению долговечности бетона и достигнуть годового экономического эффекта в размере 8880 тысяч у.е. при объеме потребления 3000 тонн пропиточного состава.

РЭЗІЮМЭ

Трахімчык Аксана Яўгеньеўна

**ПАВЫШЭННЕ ЭКСПЛУАТАЦЫЙНЫХ УЛАСЦІВАСЦЕЙ БЕТОНУ
АПРАЦОЎКАЙ РАСТВОРАМІ НА АСНОВЕ
ГЕКСАФТОРСІЛКАТУ МАГНІЮ**

**СІНТЭЗ, КРЫШТАЛІЧНЫ ГЕКСАФТОРСІЛКАТ МАГНІЮ,
ПРАМОЧВАЛЬНЫ САСТАЎ «СІФТОМ», БЕТОН, ПРАМОЧВАННЕ,
КОМПЛЕКСНАЯ ХІМІЧНАЯ ДАБАЎКА, АБ'ЁМНАЕ ФЛЮАТАВАННЕ,
ТЭХНАЛОГІЯ**

Аб'ектам даследавання з'яўляецца тэхналагічны працэс атрымання крышталічнага гексафторсілікату магнію з гексафторкэрмніевай кіслаты і каўстычнага магнэзіту і прамочвальнага саставу на яго аснове і працэс флюатавання бетону. Прадмет даследавання – устанавленне аптымальнага тэхналагічнага рэжыму атрымання гексафторсілікату магнію і прамочвальнага саставу на яго аснове і вывучэнне механізму іх дзеяння пры паверхневай і аб'ёмнай апрацоўцы бетону.

Мэта работы – даследаванне фізіка-хімічных асноў сінтэзу гексафторсілікату магнію, распрацоўка тэхналогіі яго атрымання, прамочвальнага саставу і комплекснай хімічнай дабаўкі на аснове гексафторсілікату магнію і даследаванне іх ахоўнага дзеяння пры паверхневай і аб'ёмнай апрацоўцы бетону.

Распрацаваны параметры сінтэзу гексафторсілікату магнію і прамочвальнага саставу на яго аснове з гексафторкэрмніевай кіслаты і каўстычнага магнэзіту. Устаноўлена сумеснае дзеянне тэмпературы выпарвання раствору гексафторсілікату магнію і лішку гексафторкэрмніевай кіслаты, што забяспечвае атрыманне буйнакрышталічнага $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ з максімальным выходам. Распрацаваны прамочвальны састаў «Сіфтом» і комплексная хімічная дабаўка на аснове гексафторсілікату магнію і даследаваны механізм аховы пры паверхневым і аб'ёмным флюатаванні бетону. Па эфектыўнасці аховы распрацаваныя матэрыялы не ўступаюць амерыканскаму аналогу «Burke-O-Lith».

Распрацаваны і зацверджаны камплект нарматыўна-тэхнічнай дакументацыі на крышталічны гексафторсілікат магнію і прамочвальны састаў «Сіфтом». Распрацавана тэхналогія атрымання крышталічнага гексафторсілікату магнію і прамочвальнага саставу на яго аснове і тэхналогія флюатавання, праведзена іх паспяхова даследна-прамысловая апрабачка. Паказана, што ўкараненне тэхналогіі вытворчасці крышталічнага гексафторсілікату магнію і прамочвальнага саставу на яго аснове дазваляе рашыць важную задачу па павышэнню даўгавечнасці бетону і дасягнуць гадавога эканамічнага эфекту ў памеры 8880 тысяч у. а. на 3000 тон прамочвальнага саставу.

SUMMARY

Trakhimchik Oksana

**ENHANCEMENT OF SERVICE CHARACTERISTICS OF CONCRETE
BY MEANS OF HEXAFLUOROSILICATE OF MAGNESIUM
SOLUTION TREATMENT**

SYNTHESIS, CRYSTALLINE HEXAFLUOROSILICATE OF MAGNESIUM, IMPREGNATING SOLUTION «SIF TOM», CONCRETE, IMPREGNATION, COMPOSITE CHEMICAL ADDITIVE, VOLUMETRIC FLUATING, TECHNOLOGY

The objects of this research are hexafluorosilicate of magnesium, the impregnating solution that was derived from the hexafluorosilicic acid and the caustic magnesite, a composite chemical additive produced on its basis, and the concrete treated with chemical reagents. The subjects of the research are the production technology of the hexafluorosilicate of magnesium and the impregnating solution created on its basis and the technology of fluating.

The objectives of this work are the investigation of physical-chemical principles of the hexafluorosilicate of magnesium synthesis, the development of the technology of its preparation, the impregnating solution and the composite chemical additive on its basis, and the study of their protective actions during concrete treatment.

Within the framework of this research we have developed the parameters of synthesis of hexafluorosilicate of magnesium and the impregnation solution developed on its basis from hexafluorosilicic acid and caustic magnesite. In addition, we have determined that a combined action of the hexafluorosilicate of magnesium solution evaporation temperature and excess hexafluorosilicic acid ensures production of macrocrystalline $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ with maximum output. As a result of this research the impregnating solution «Siftom» and the composite chemical additive on the basis of magnesium hexafluorosilicate have been developed. Furthermore, a defense mechanism for volumetric and surface fluating of the concrete has been investigated. The developed solutions are highly competitive with their american analogue «Burke-O-Lith».

The technical standard documentation packages for crystalline hexafluorosilicate of magnesium and impregnating solution «Siftom» have been developed and approved as a result of this research. The production technologies for the crystalline hexafluorosilicate of magnesium and the impregnating solution on its basis as well as the technology of fluating have been successfully developed and approbated by means of an experimental-industrial method. This study shows that application of manufacturing technology of the crystalline hexafluorosilicate of magnesium and the impregnating solution on its basis into production enables to solve a critical issue of concrete service life enhancement and to attain the annual economic effect in the amount of 8880 thousand conventional units with the intake of 3000 tons of the impregnation solution.

24 175240

Нацыянальная
бібліятэка
Беларусі