

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЯЧЕИСТЫХ БЕТОНОВ

Д. В. Дудкин

Введение

В технологии современного гражданского строительства широко востребован такой конструкционный материал как ячеистый бетон. Наибольшее распространение в строительстве получили пенобетонные и газобетонные блоки, хотя из пенобетона можно делать и монолитные конструкции, которые в последнее время становятся все более популярными.

Изделия из пенобетона производятся автоклавным и безавтоклавным способами. Широкое распространение получило производство безавтоклавного пенобетона. Этот вид пенобетона дольше набирает необходимую структурную прочность, чем пенобетон, подвергнутый твердению в автоклаве. Но при этом производство удешевляется: не требуется дорогого автоклавного оборудования, что делает изделия из безавтоклавного пенобетона более привлекательными. По оценкам специалистов, себестоимость изделий из неавтоклавного пенобетона в 1,5–2 раза ниже, чем из автоклавного.

На свойства пенобетона оказывает большое влияние качество пенообразователя. В настоящее время в основном применяются синтетические пенообразователи на основе органических соединений как отечественного, так и импортного производства. Существуют и специальные добавки – ускорители схватывания и твердения. Добавка антиморозных присадок позволяет осуществлять монолитные заливки пенобетоном до минус 15 – минус 20 °С.

Большой интерес при производстве ячеистого бетона представляет использование в качестве пенообразователя солей гуминовых кислот (ГК) – гуматов. Гуминовые кислоты хорошо растворимы в водных растворах щелочей и нерастворимы в воде, что позволяет их вводить в состав цементного камня. При отверждении бетона гуматы равномерно распределяются в теле бетонного камня, затворяются в нем, так как они нерастворимы в воде.

Среди потенциальных преимуществ использования ГК в производстве пенобетона можно выделить следующие:

- 1) ГК являются поверхностно-активными веществами (ПАВ), вызывают вспенивание водно-щелочных растворов и таких коллоидных систем, как цементный раствор;
- 2) ГК вступают в межмолекулярное взаимодействие с ионами минеральной части цементных растворов, обволакивая их и образуя глобулу (на практике это приводит к образованию дополнительного количества твердой пены);
- 3) являясь ПАВ, ГК образуют водоотталкивающую пленку на поверхности цементного камня, прочно связанную с бетоном, таким образом придавая композиции водоотталкивающие свойства;
- 4) взаимное проникновение отдельных макромолекул между отдельными микрокристаллами кристаллогидрата бетонной композиции приводит фактически к микроармированию бетона и усилению его прочностных свойств на статические нагрузки;
- 5) обладая способностью удерживать воду в связанном состоянии, ГК при введении в состав цементного раствора способны делать более равномерным твердение цементного камня, независимо от колебаний температуры и влажности окружающей среды;
- 6) находясь в растворенном состоянии, ГК понижают температуру замерзания цементного раствора, что позволяет производить цементные работы в области отрицательных температур окружающей среды (чем больше ГК введено в раствор, тем ниже температура замерзания);

- 7) обладая способностью не окисляться и не подвергаться микробному воздействию, ГК сохраняют свои свойства в течение всего срока эксплуатации конструкции;
- 8) ГК обладают антибактерицидными свойствами, подавляя жизнедеятельность таких микроорганизмов, как палочка Коха (возбудитель туберкулеза);
- 9) ГК являются не горючими веществами;
- 10) ГК безвредны для человека, животных и растений.

Известно, что гуминовые кислоты обладают свойством вытеснять фосфорную и кремниевую кислоту из их солей, и, в частности, из алюмосиликатов [1]. При этом образуются очень прочные соединения с ионами алюминия, железа, кальция, в которых ион металла выступает в качестве комплексообразователя, а ГК – в качестве лиганда. Если молекула ГК имеет развернутую структуру, то взаимодействие с ионами алюминия, кальция или железа приводит к образованию свернутой глобулярной структуры [1]. Данная реакция комплексообразования может быть использована для получения отвердевших пен – ячеистых бетонов. Однако ГК природного генезиса зачастую находятся в свернутом (глобулированном) состоянии и не могут быть использованы в производстве. Тем не менее, известен способ искусственного получения гуминовых кислот [2]. Так как в рамках описываемого способа используется малозольное сырье, не содержащее комплексообразующих ионов, то можно предположить, что образующиеся молекулы ГК имеют развернутую структуру и могут быть потенциально использованы в качестве поверхностно-активных веществ для получения ячеистых бетонов. Преимуществом синтетических ГК в производстве ячеистых бетонов может являться их более высокая молекулярная масса [3], потенциально позволяющая получать более крупные поры в структуре бетона.

Целью данного исследования являлась оценка применимости искусственно полученных ГК в рамках способа [2] в качестве ПАВ для производства безавтоклавного бетона.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использованы ПАВ – водно-щелочные растворы ГК, полученные из верхового сфагнового фускум-торфа (*Sphagnum fuscum*) Обь-Иртышской поймы со степенью разложения (R) менее 20 %. Растворы гуматов были получены в соответствии с патентом [2]. В качестве щелочей были использованы сухие вещества: гидроксид калия, гидроксид натрия и водный раствор аммиака с концентрацией 25 % квалификаций «х.ч.»

Для получения растворов гуматов навеску торфа обрабатывали в роторном кавитационном аппарате конструкции А. Д. Петракова [4] с частотой вращения ротора 3000 об./мин. раствором щелочи с концентрацией 1 моль/л в течение 10 минут. Далее охлажденный до комнатной температуры раствор ГК использовался в качестве ПАВ для приготовления песко-цементной смеси. Для получения песко-цементного раствора необходимые компоненты – песок (ГОСТ 6139-2003), цемент (марки ПЦ-400 Д 20 (ГОСТ 10178-85) и раствор ГК были взяты в соотношении 4,8 : 1,2 : 1 (доля массы). Смещение компонентов производилось в бетономешалке марки Вихрь БМ-120 в течение 5 минут при температуре окружающей среды 20 С. После разливки смеси в формы песко-цементный раствор отверждался в течение 72 ч. при температуре окружающей среды 20 °С и влажности воздуха менее 40 %. Далее образцы извлекались из форм и проводилось их испытание на изгиб и сжатие по ГОСТ 10180–90.

Результаты исследований

Анализируя влияние типа синтетических ГК на пористость бетона, необходимо отметить уменьшение плотности цементного камня при введении в его состав синтетической ГК (табл. 1). Пористость бетона не зависит от типа синтетических ГК. Плотность бетона снижается под действием синтетических ГК на 10 %. Прочностные характеристики ячеистых бетонов на сжатие полученных с применением синтетических гуминовых кислот показывают уменьшение прочности на 15–20 % (табл. 2). Аналогичные результаты получены для прочности на изгиб (табл. 3). Наилучшими показателями, с учетом плотности материала, обладает бетон, полученный с применением ГК, синтезированной из верхового торфа в водном растворе гидроксида калия (табл. 1).

Таблица 1

Влияние синтетических ГК на пористость бетонов по ГОСТ 10180-90*

Образец	Плотность, кг/м ³
Контроль	2049,97±73,45
Гумат аммония из оксиаммонизированного торфа	1848,76±45,01
Гумат натрия из окисленного торфа	1877,55±59,75
Гумат калия из окисленного торфа	1817,09±60,01
Прототип	800,00±35,03

* – все препараты, за исключением контроля, содержат 0,2 % ГК.

Таблица 2

Влияние синтетических ГК на прочность бетонов на сжатие по ГОСТ 10180-90*

Образец	Критическая нагрузка, кН
Контроль	34,05±0,71
Гумат аммония из оксиаммонизированного торфа	26,19±0,53
Гумат натрия из окисленного торфа	28,77±1,03
Гумат калия из окисленного торфа	27,43±0,47
Прототип	0,47±0,09

* – все препараты, за исключением контроля, содержат 0,2 % ГК.

Таблица 3

Влияние синтетических ГК на прочность бетонов на изгиб по ГОСТ 10180-90*

Вариант	Критическая нагрузка, кН
Контроль	1,26
Гумат аммония из оксиаммонизированного торфа	0,94
Гумат натрия из окисленного торфа	0,56
Гумат калия из окисленного торфа	0,33

* – все препараты, за исключением контроля, содержат 0,2 % ГК.

Прочностные характеристики ячеистых бетонов на излом соотносятся с молекулярной массой ГК [3]. Периферическая часть ГК (полиозы) проявляет армирующее действие тем больше, чем выше молекулярная масса.

На фотографиях и микрофотографиях отчетливо видна пористая структура ячеистого бетона, полученного с применением синтетических ГК (рис. 1, 2).



а)



б)

Рисунок 1 – Пористая структура ячеистого бетона (а – ячеистый бетон, б – контроль)



а)

б)

Рисунок 2 – Микрофотография поры в структуре ячеистого бетона, полученного с применением синтетической ГК (а – ячеистый бетон, б – контроль)

Так как в реакции комплексообразования при производстве бетона ионы алюминия и кальция поглощаются в системе из цемента, то закономерное увеличение массовой доли лиганда (ГК) приводит к ослаблению прочностных свойств материала (табл. 4). Таким образом, для повышения прочностных свойств материала, а также его пористости в систему необходимо ввести дополнительное количество ионов кальция. Для этой цели в состав бетона дополнительно был введен оксид кальция (табл. 5).

Таблица 4

Влияние массовой доли синтетического ГК на пористость и прочность бетонов на сжатие по ГОСТ 10180-90

Массовая доля ГК, %	Плотность, г/см ³	Критическая нагрузка, кН
0	2049,97±73,45	34,05±0,71
0,028	1892±35,510	15,2±0,51
0,114	1978±57,160	16,5±0,32
0,200	1817,09±60,01	27,43±0,47
0,400	1853±32,14	18,8±0,56
0,600	1764±24,06	1,3±0,32

Таблица 5

Влияние оксида кальция на пористость и прочность бетонов на сжатие по ГОСТ 10180-90*

Массовая доля СаО, %	Плотность, г/см ³	Критическая нагрузка, кН
0	2049,97±73,45	34,05±0,71
2	1888,40±35,50	27,26±0,47
5	1683,0±12,90	25,13±0,56
10	1564,5±1,50	15,04±0,20
15	1608,7±1,50	6,20±0,10

* – массовая доля ГК составляет 0,114 %

Характеризуя представленные данные, можно отметить уменьшение плотности бетона наряду с увеличением массовой доли гидроксида кальция. Однако введение в состав цементного камня более 10 % оксида кальция приводит к некоторому росту плотности материала, что можно объяснить заполнением полостей в бетоне кристаллизующимся гидроксидом кальция.

Традиционная технология получения ячеистых бетонов основана на отверждении пены, образующейся в результате протекания реакции в бетонном растворе между металлическим алюминием и щелочью. При этом наиболее часто для формирования ячеистой структуры бетона в реакционную смесь вводят порядка 0,1 % алюминия, 30–75 % цемента и 1–1,5 % гидроксида натрия или 20–30 % оксида кальция [1]. В табл. 6 представлены данные физических характеристик бетона, полученного с применением вышеописанной реакции и ГК.

Таблица 6

Влияние присутствия ГК на пористость и прочность на сжатие по ГОСТ 10180-90 ячеистого неавтоклавного бетона*

Проба	Плотность, г/см ³	Критическая нагрузка, кН
Контроль	1562,8±3,3	27,43±0,47
Образец	1412,5±10,5	28,77±1,03

* – массовая доля в контроле и образце: алюминия – 0,077 %, двууглекислого натрия – 0,3 %, цемента – 20,7 %, минерального наполнителя – 61,7%. Массовая доля ГК в образце – 0,17 %.

Получение неавтоклавного ячеистого бетона с применением синтетических ГК позволяет дополнительно облегчить бетон на 10 %.

Вывод

Водно-щелочные растворы гуминовых кислот могут быть использованы в качестве поверхностно-активных веществ при производстве ячеистых бетонов.

Литература

1. Дудкин, Д. В. Особенности молекулярного строения гуминовых кислот, полученных в условиях санации растительного сырья в водно-щелочных средах [Текст] / Д. В. Дудкин, И. М. Федяева, А. С. Змановская // Химия растительного сырья. – 2015. – № 1. – С. 147–154.
2. Майоров, П. М. Бетонные смеси: Рецептурный справочник для строителей и производителей строительных материалов [Текст] / П. М. Майоров. – Ростов н/Д : «Феникс», 2009. – 462 с.
3. Роторный насос-теплогенератор : пат. 2159901 Рос. Федерация : МПК F 24 J 3/00, F25B30/00 [Текст] / А. Д. Петраков, С. Т. Санников, О. П. Яковлев ; заявители и патентообладатели: А. Д. Петраков, С. Т. Санников, О. П. Яковлев. – № 98115256/06 ; заявл. 07.08.1998 ; опубл. 27.11.2000, Бюл. № 33. – 2 с. ил.
4. Способ получения гуминовых кислот и гуматов из торфа : пат. 2429214 Рос. Федерация [Текст] / Д. В. Дудкин, Г. Ф. Фахретдинова, А. С. Толстяк ; патентообладатель Югор. гос. ун-т. – № 2010118361/21 ; заявл. 06.05.10 ; опубл. 20.09.11, Бюл. № 26.