

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА ПРИ ДЕЙСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Т.Ф. Свит, Д.С. Сёмин

Методом ДТА и гравиметрии исследован состав продуктов гидратации цементного камня в нормальных условиях и при последующей принудительной карбонизации. Показано, что количество связываемого CO_2 составляет более 25 % от массы цементного камня. В качестве основного продукта карбонизации образуется гидрокарбонат кальция, а также карбонатсодержащие гидрокарбосиликатные и гидрокарбоалюминатные фазы.

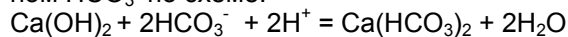
Введение

Продукты гидратации всех минералов, слагающих портландцементный клинкер, во время службы бетона изменяются под действием углекислого газа воздуха, превращаясь в другие соединения. Однако в качестве основного соединения, образующегося в процессе карбонизации, называют различные модификации карбоната кальция: кальцит, ватерит, арагонит. Большинство авторов ссылаются при этом на результаты дифференциально-термического и рентгенографического методов анализа продуктов гидратации цемента, подвергшихся последующей карбонизации. Наличие карбоната кальция в этих продуктах определяют по эндотермическому эффекту при температурах 800 – 880 °С на дериватограммах, хотя такой эффект может быть признаком наличия не только карбоната кальция, но и бикарбоната кальция, отличающегося от первого составом, структурой и свойствами.

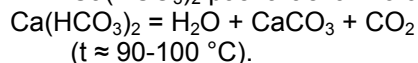
Углекислый газ воздуха взаимодействует с водой с образованием угольной кислоты.

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$, которая диссоциирует по схеме: $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$.

Ион HCO_3^- диссоциирует значительно слабее, чем H_2CO_3 [1, с.285], поэтому взаимодействие продуктов гидратации в основном будет происходить не с ионом CO_3^{2-} , а с ионом HCO_3^- по схеме:

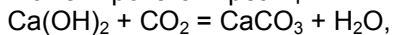


$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ разлагается по схеме:



Выделившийся CaCO_3 разлагается при температурах несколько ниже, чем обычные температуры разложения CaCO_3 , находящегося изначально в составе цементного камня.

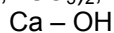
Может протекать реакция



если есть гидроксид в свободном состоянии.

При температурах до 90 °С (при $t > 90^\circ\text{C}$ происходит разложение гидрокарбоната кальция) возможно также образование гидро-

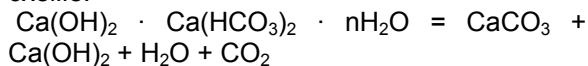
ксогидрокарбоната кальция состава $\text{Ca}_2(\text{OH}, \text{HCO}_3)_2$, со схемой валентных связей



или $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

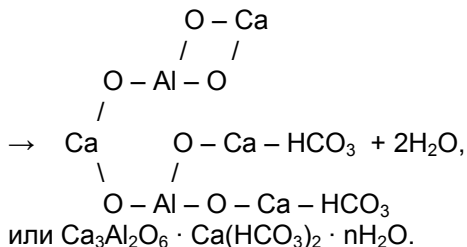
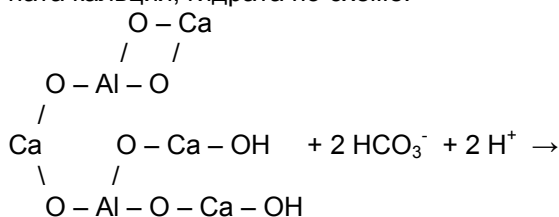
При температуре 80 – 90 °С (пропаривание) на его основе может образоваться соединение $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании до 100 – 110 °С разложение $\text{Ca}_2(\text{OH}, \text{HCO}_3)_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит по следующей схеме:



Освободившийся $\text{Ca}(\text{OH})_2$, разлагается ниже обычной температуры, при $t \approx 325^\circ\text{C}$, а выделившийся CaCO_3 разлагается также при температурах несколько ниже обычных (780 – 790 °С).

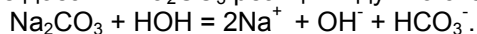
При взаимодействии ионов HCO_3^- с гидроалюминатом кальция C_4AH_{13} возможно образование двойной соли – гидрокарбоалюмината кальция, гидрата по схеме:



Об образовании соединений такого состава в литературе нет каких-либо сведений. Но образование карбонатов кальция, приводимых в литературе, в данных условиях невозможно, так как в реакции не участвует

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА ПРИ ДЕЙСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

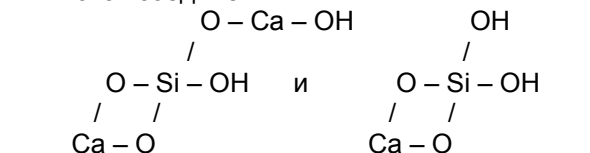
анион CO_3^{2-} . Даже при наличии в цементном тесте добавки Na_2CO_3 реакции идут по схеме:



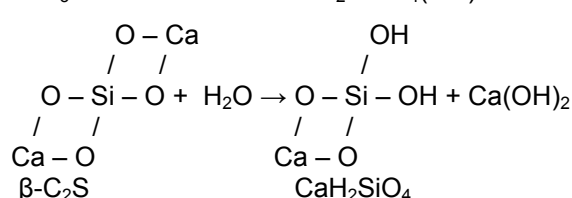
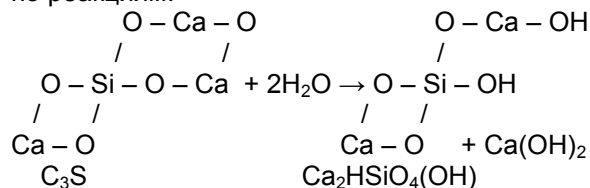
Гидролиз солей слабых многоосновных кислот по второй и третьей степеням протекает мало и содержание продуктов гидролиза по этим степеням незначительно, их можно не учитывать в расчетах [1].

Следовательно, в качестве продукта взаимодействия гидроалюминатов кальция с углекислотой будет образовываться $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При нагревании выше 90°C указанный продукт может превратиться в $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Этот продукт может образоваться также при действии углекислого газа на твердеющий цемент при тепловлажной обработке.

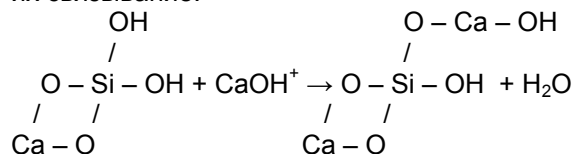
При гидратации силикатов кальция появляются соединения



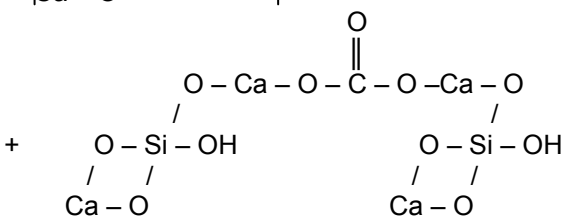
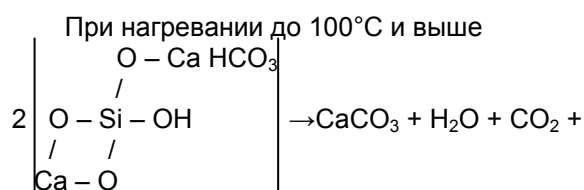
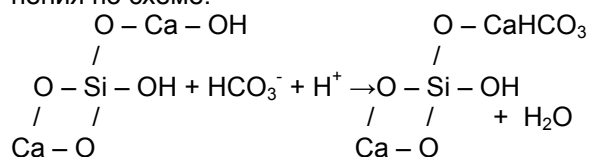
по реакциям:



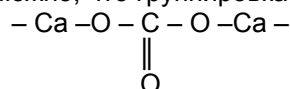
При высокой концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе имеются ионы CaOH^+ и происходит их связывание:



При взаимодействии гидрокарбонатного аниона с продуктами гидратации минералов – силикатов могут образоваться новые соединения по схеме:

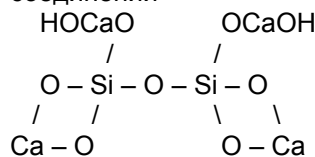


Потеря массы происходит постепенно, возможно, что группировка

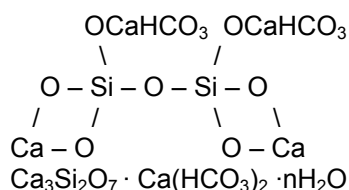
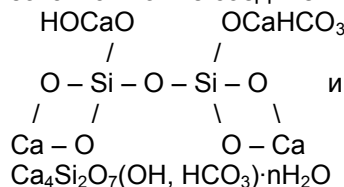


разлагается уже при высокой температуре.

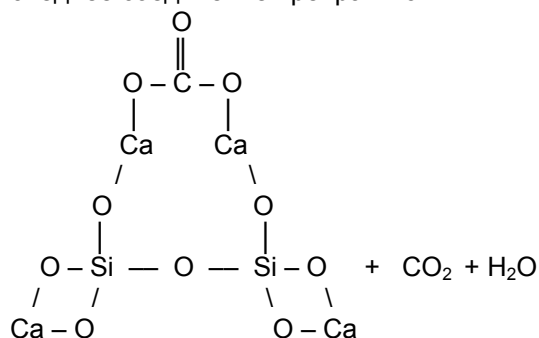
При твердении цемента со временем происходит полимеризация мономеров SiO_4^{4-} и превращение их в димеры с образованием соединений



В процессе карбонизации могут образоваться новые соединения:



При нагревании или со временем последнее соединение превратится в



Экспериментальная часть

Возможность образования гидрокарбоната кальция при естественной карбонизации цементного камня в процессе длительной эксплуатации бетона подтверждается дифференциально-термическим анализом высолов, соскобленных с поверхности бетонов (рис.1). На кривой ДТА имеется глубокий эндотермический эффект при температуре 95 °С. Расчет состава соединения с учетом потери массы показывает, что он соответствует $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Изучение состава продуктов гидратации портландцемента М400 объединения «Искитимцемент» выполнено при помощи дифференциально-термического и термогравиметрического методов анализа. Образцы, сформованные из цементного теста, твердели в нормальных условиях без ограничения доступа CO_2 .

Цементный камень, полученный из цементного теста с добавкой формиата натрия, в измельченном состоянии подвергался принудительной карбонизации при давлении углекислого газа 0,4 МПа. Масса поглощенного CO_2 рассчитывалась по формуле Менделеева – Клапейрона.

Результаты и обсуждение

На термограмме гидратированного цемента (рис.2), твердевшего 28 суток, без добавок имеется три эндоефекта, при температурах 120 °С, 560 °С и 780 °С. Общая потеря массы составляет 21,7 % в расчете на исходный цемент, или 21,7 мг на 100 мг негидратированного цемента.

В первом эффекте потеря массы составляет 12,2 мг на 100 мг цемента, во втором, разложение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, – 2,1 мг на 100 мг, содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет 10,7 % по отношению к исходному цементу, в третьем эффекте – 4,2 мг на 100 мг цемента, что соответствует разложению 9,54 мг CaCO_3 .

На термограмме гидратированного цемента с 0,5 % добавкой формиата натрия (рис. 3), твердевшего 28 суток, эндотермические эффекты те же. Однако общая потеря массы составляет 28,2 % по отношению к исходному цементу, что можно объяснить заметным увеличением степени гидратации цемента.

В первом эффекте потеря гидратной воды составляет 10,4 мг на 100 мг цемента, несколько меньше, чем без добавок. Возможно, что соединения, разлагающиеся при температуре 120 °С, при наличии добавки формиата

содержат меньше гидратной воды. Потеря массы при разложении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ составляет 1,7 мг/ 100 мг, содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 7,0 %. Заметно увеличилась потеря массы в третьем эффекте и составила 13,5 мг на 100 мг цемента, что соответствует разложению 30,6 мг CaCO_3 . Между первым и третьим эффектами потеря массы составила 2,6 мг на 100 мг цемента, исключая потери при разложении $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

На термограмме (рис.4) после принудительной карбонизации гидратированного цемента с 0,5 % добавкой формиата натрия, твердевшего 28 суток, исчезает эффект разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Общая потеря массы составляет 42,8 мг на 100 мг цемента, или 42,8 % к негидратированному цементу.

В первом эффекте потеря массы составляет 12,8 мг на 100 мг. Незначительное изменение величины потерь в первом эффекте может быть объяснено тем, что процесс карбонизации продуктов гидратации сопровождается реакциями образования новых фаз с одновременным выделением воды в свободном состоянии.

Во втором эффекте потеря массы составляет 18,7 мг на 100 мг цемента, что соответствует разложению 42,5 мг CaCO_3 , в расчете на 100 мг исходного цемента. Увеличение CO_2 в этом эффекте $18,7 - 13,5 = 5,2$ мг на 100 мг цемента.

Прирост количества CaCO_3 , разлагающегося при 780 °С, после карбонизации составил $42,5 - 30,6 = 11,9$ мг на 100 мг исходного цемента.

При карбонизации связано 26 мг CO_2 на 100 мг цемента, а в последнем высокотемпературном эффекте потеря массы увеличилась только на 5,2 мг CO_2 на 100 мг цемента.

Следовательно, остальные 20,8 мг поглощенного CO_2 выделяются в первом эффекте, а также между первым и вторым эффектами. Потери массы между первым и последним эффектом после карбонизации очень возросли, с 2,6 мг на 100 мг до 16,2 мг на 100 мг.

Возрастание потерь за счет $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ между эффектами в несколько раз больше, чем в основном эффекте выделения CO_2 . Можно считать, что при карбонизации резко увеличивается количество гидратных фаз, плавно теряющих CO_2 и H_2O между эффектами.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА ПРИ ДЕЙСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

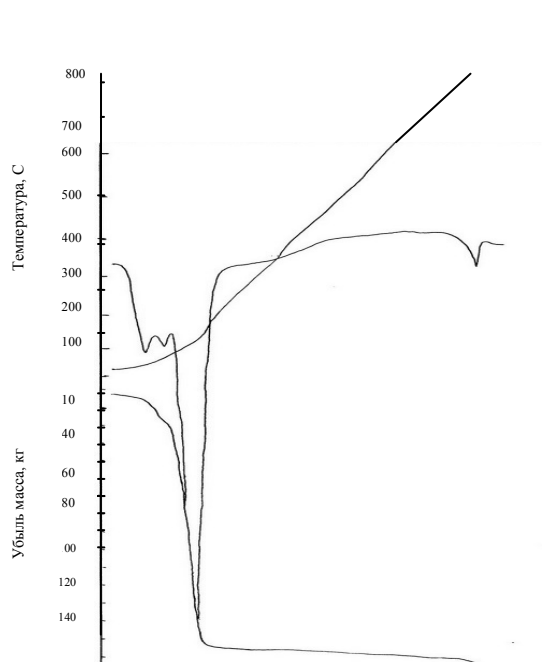


Рисунок 1 – Дериватограмма высолов с бетона

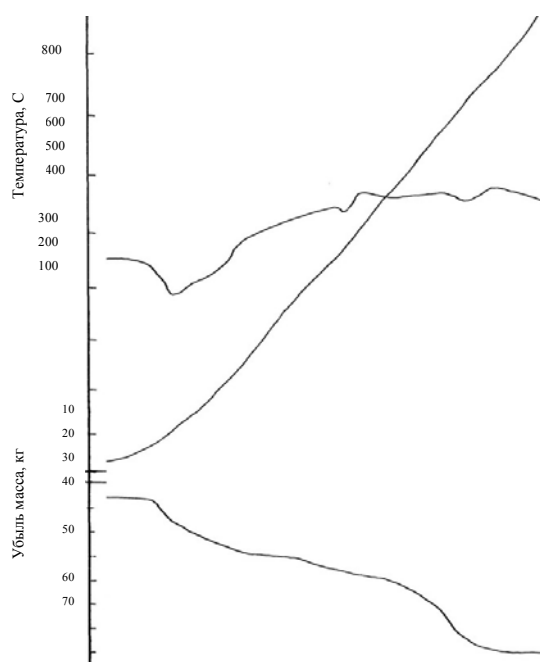


Рисунок 3 – Дериватограмма гидратированного цемента с добавкой 0,5 % формиата натрия, твердевшего 28 суток

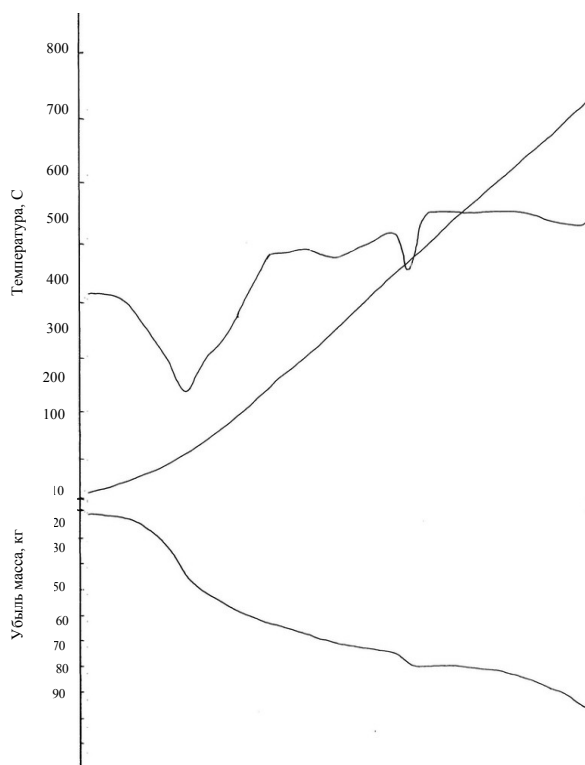


Рисунок 2 – Дериватограмма гидратированного цемента без добавок, твердевшего 28 суток

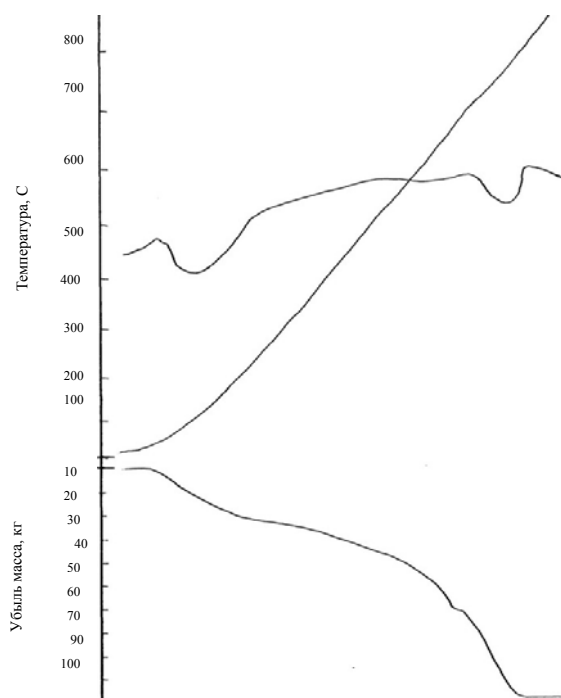


Рисунок 4 – Дериватограмма гидратированного цемента с добавкой 0,5 % формиата натрия, твердевшего 28 суток и подвергнутого принудительной карбонизации

При карбонизации количество связанного CO_2 составило 26,0 мг на 100 мг цемента. До карбонизации потери массы составляли 28,2 мг на 100 мг. Следовательно, общие потери карбонизированной пробы должны были составлять $26,0 + 28,2 = 54,4$ мг/100мг цемента, а составили 42,8 мг. Следовательно, при карбонизации часть гидратной воды превратилась в свободную, в количестве 11,6 мг на 100 мг исходного цемента.

Уменьшение объема твердой фазы за счет этого может составить примерно 50 л на 1 м^3 бетона.

Заключение

Ориентировочные расчеты с учетом химического состава клинкера, вещественного состава цемента, степени его гидратации показывают, что у гидратированного цемента,

не подвергнутого принудительной карбонизации, но не защищенного от CO_2 воздуха в течение 28 суток твердения, около 40 % CaO из состава продуктов гидратации находится в карбонатсодержащих фазах, у гидратированного цемента после принудительной карбонизации – до 75 %.

Из приведенных данных видно, насколько большое влияние оказывает карбонизация на изменение состава продуктов гидратации цемента и трудно переоценить опасность изменения состава и структуры цементного камня в таких масштабах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1994. – С. 576.