

Шишкина А.А.

Криворожский национальный университет

ПРИМЕНЕНИЕ МИЦЕЛЛЯРНОГО КАТАЛИЗА В ПРОИЗВОДСТВЕ РЕАКЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ БЕТОНОВ

Введение. С каждым годом в мировой практике производства бетона и железобетона стремительными темпами возрастает выпуск высококачественных, высоко и особо высокопрочных бетонов и этот прогресс стал объективной реальностью, обусловленной значительной экономией материальных и энергетических ресурсов. Значительные научные достижения в области создания суперпластифицированных ВНВ, микродисперсных смесей с микрокремнезёмами, с реакционно-активными порошками из высокопрочных горных пород, позволили довести водоредуцирующее действие до 60% с использованием суперпластификаторов олигомерного состава и гиперпластификаторов полимерного состава. Эти достижения не стали основой для создания высокопрочных тонкозернистых порошковых бетонов из литых самоуплотняющихся смесей. Между тем, передовые страны активно развивают новые поколения реакционно-порошковых бетонов, в том числе с ускоренными сроками твердения и набора прочности бетонами, особенно в монолитном строительстве. Традиционно, для решения указанной задачи применяются добавки-ускорители твердения. Однако их недостатком является вмешательство в химические процессы твердения вяжущих, в частности, изменения их направленности и образования новых «нестандартных» минералов. Поэтому, применение вместо добавок-ускорителей определенных катализаторов (в частности на основе мицеллообразующих веществ), по нашему мнению, достаточно актуально.

Наиболее полно современные возможности технологии бетона отразились в создании и производстве высококачественных, высокотехнологичных, высокофункциональных бетонов (High Performance Concrete, НРС). Под этим термином, принятым в 1993 г. совместной рабочей

группой ЕКБ/ФИП, объединены многокомпонентные бетоны с высокими эксплуатационными свойствами, прочностью, долговечностью, адсорбционной способностью, низким коэффициентом диффузии и истираемостью, надежными защитными свойствами по отношению к стальной арматуре, высокой химической стойкостью, бактерицидностью и стабильностью объема. Концепция НРС была достаточно подробно разработана П.-К. Айчином. Он описывает НРС как «инженерный» бетон, в котором одно или несколько из его специфических свойств улучшены путем обоснованного отбора компонентов, проектирования состава, а также тщательных укладки и ухода [1]. Особенно перспективны полученные в конце 80-х годов двадцатого столетия во Франции так называемые реакционные порошковые бетоны – Reactive powder concretes (RPC). Это новое поколение бетонов с прочностью при сжатии от 200 до 800 МПа и прочностью при растяжении 25-150 МПа, энергией разрушения 3000 Дж/м³ и средней плотностью 2500-3000 кг/м³. Компонентами такого бетона являются портландцемент, тонкозернистый порошок типа микрокремнезема (25-30% массы цемента), мелкозернистый песок с максимальной крупностью зерен 0,3-0,4 мм, стальная микрофибра и суперпластификатор (2,0-3,0 % массы цемента) при водотвердом отношении в диапазоне 0,12-0,15. Бетон назван реакционным порошковым вследствие высокой дисперсности компонентов и повышенного количества гидравлически активных материалов. Концепция RPC заключается в получении материала, обладающего минимумом дефектов структуры - микротрещин и пор [2].

В Криворожском национальном университете получены некоторые виды данного вида бетона [3,4]. Исследованию возможности использования мицеллярного

катализа при производстве данных бетонов и посвящена настоящая работа.

В последние годы отмечается резкое увеличение интереса к многокомпонентным реакциям (МКР). Причём многокомпонентный синтез гетероциклических соединений выделился в отдельное направление исследований.

В настоящее время устойчивой тенденцией стало применение различных видов катализа практически ко всем реакциям, используемым в химии, в том числе и к МКР. Даже те превращения, которые раньше проводились без использования каких-либо катализаторов, сейчас вовлечены в круг каталитических процессов, что отражает общее генеральное направление.

Следует отметить, что применение каталитических методов для повышения эффективности МКР имеет особую специфику. Подобные превращения представляют собой сложные системы, состоящие из сети субреакций, поэтому традиционные методы ускорения химических процессов (использование высоких температур, кислот или оснований) зачастую не дают желаемого результата. Обычно они действуют неселективно, ускоряя побочные двухкомпонентные реакции, приводя к появлению нежелательных продуктов в системе.

С другой стороны, одним из недостатков многих МКР является их низкая скорость. Так, для реакции гидратации цементных минералов обычным временем превращения являются несколько недель или даже месяцев, поэтому поиск эффективных методов ускорения этих реакций является актуальной задачей.

Так, использование границы раздела фаз в эмульсиях и суспензиях для ускорения химических реакций, а также проведение синтезов в тонких плёнках на поверхности неорганических материалов позволило развить новые подходы к получению самых разнообразных веществ, включая гетероциклические соединения. К подобным методам, повышающим эффективность химического синтеза, можно отнести применение мицеллярных растворов [5]. Связь между структурой повер-

хностно-активного соединения и морфологией агрегата, так же как и различные молекулярные взаимодействия, определяющие свойства агрегата, сейчас становятся более понятными. В организованных средах реакции могут быть, как ускорены, так и ингибированы по сравнению с реакциями в чистой воде. Интерес к мицеллярным растворам возникает из-за их общей способности сольубизировать химические вещества в водных системах, и выполнять роль катализатора в химических реакциях. Катализ мицеллами включает, по крайней мере, три стадии [5,6]. Сначала происходит связывание субстратов с мицеллой, а затем в этой мицелле или на её поверхности идёт химическая реакция. На третьей стадии выделяется целевой продукт. Мицеллярный ускоряющий эффект вызывается сочетанием нековалентных взаимодействий между мицеллами с одной стороны и реагентами и активированным комплексом с другой стороны. Так как мицеллярный раствор можно рассматривать как микрогетерогенную систему, на реакцию, катализируемую мицеллами, оказывает влияние также локальный эффект среды.

Однако применение мицеллярного катализа для многокомпонентных реакций имеет и свои ограничения. Для появления выраженного эффекта ускорения все исходные реагенты должны хорошо растворяться в полярной части мицеллы, в противном случае они будут находиться в разных фазах и скорость реакции резко упадет. Многие ПАВ, образующие мицеллы (МПАВ) обладают также специфической каталитической активностью. Так как мицеллярный катализ, в основном, применяется в синтезе органических веществ, исследование возможности его применения в синтезе неорганических имеет актуальное значение.

Цель и задачи исследований. Целью настоящей работы является определение возможности применения мицеллярного катализа в процессах гидратации цементного камня при получении высокопрочных тонкозернистых реакционно-порошковых бетонов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить такие задачи:

выявить предпосылки и мотивации создания многокомпонентных тонкозернистых порошковых бетонов с очень плотной, высокопрочной матрицей, получаемой с использованием катализаторов мицеллярного типа, обеспечивающих получение бетонов с высокой прочностью.

Исследования производили в соответствии со стандартными методиками. Определение прочности при сжатии производили на универсальной машине УММ-100 испытанием стандартных образцов (образцы-кубы 150 x 150 x 150 мм). Для изготовления образцов использовали стандартный портландцемент М400 производства ПАО «Хайдельберг цемент» (г. Кривой Рог). В качестве минерального порошка использовали отходы обогащения железных руд и их тонкодисперсную часть.

Результаты исследований. В процессе выполненных экспериментов установлено, что введение в исследуемую систему «портландцемент -минеральный порошок» мицеллообразующего ПАВ (МПАВ) приводит к резкому увеличению прочности получаемого бетона в возрасте 7 суток (рис.1). При этом отмечается наличие оптимального содержания МПАВ в количестве 0,0004% от массы цемента, которое обеспечивает формирование максимальной прочности системы. Увеличение прочности бетона, как показателя степени протекания реакций гидратации минералов цемента, при указанном незначительном содержании МПАВ, свидетельствует об их каталитическом характере.

Учитывая общие положения мицеллярного катализа [7], на следующем этапе эксперимента в систему дополнительно вводили молекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ). В результате экспериментов установлено, что введение этих веществ, способствует увеличению прочности бетона в возрасте 7 суток (рис. 1).

В возрасте 28 суток характер влияния МПАВ на прочность исследуемого бетона несколько отличается от установленного в возрасте 7 суток. В возрасте 28 суток практически не заметно влияние МПАВ на прочность бетона (рис. 2), что еще раз подтверждает его каталитический характер. В

это же время дополнительное введение поверхностно-активных веществ молекулярного типа обеспечивают повышение прочности бетона и явно обнаруживается оптимум своего содержания.

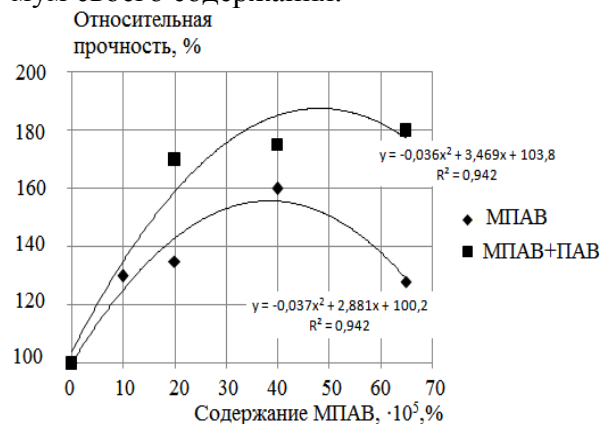


Рис. 1. Влияние содержания МПАВ на прочность бетона при сжатии в возрасте 7 суток

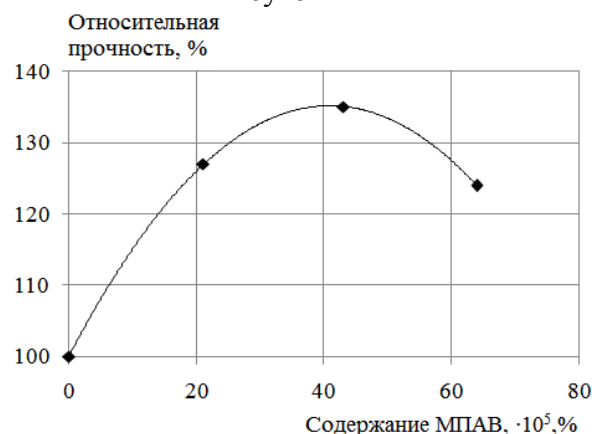


Рис. 2. Влияние содержания МПАВ на прочность бетона при сжатии в возрасте 28 суток

Кинетика формирования прочности бетона к возрасту 28 суток (рис. 3) показывает, что наибольшее влияние на скорость формирования прочности бетона, то есть протекания реакций гидратации, мицеллярных поверхностно-активных веществ (МПАВ) наблюдается в возрасте от 3 до 7 суток. В дальнейшем их влияние уменьшается, то есть снижается скорость реакций гидратации, но и в дальнейшем прочность порошкового реакционного бетона с мицеллярным раствором остается выше прочности того же бетона без добавок (рис. 3).

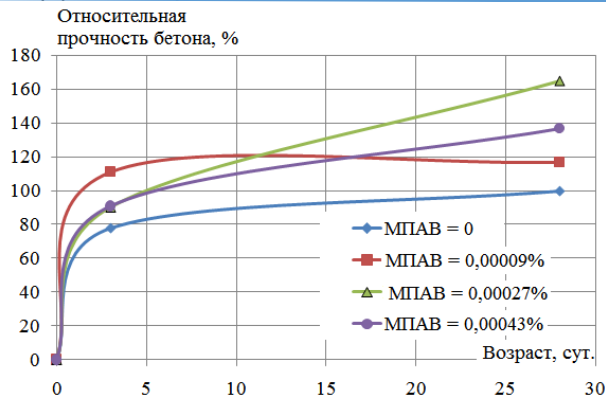


Рис. 3. Кинетика формирования прочности реакционного порошкового бетона

Выводы. Научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность увеличения скорости формирования прочности и ее величины тонкозернистыми цементными порошковыми бетонами, применением мицеллообразующих ПАВ в качестве катализаторов реакций гидратации минералов цемента.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Aitcin P.-C. High Performance Concrete [Text] / P.-C. Aitcin. E&FN Spon. 2004. - 140 p.

2. De Larrard F. Ultrafine particles for making of very high strength concrete / F. De Larrard // Cement Concrete Research. 1988. Vol. 19. No 2. Pp. 161-172.
3. Шишкин А. А. Щелочные реакционные порошковые бетоны [Текст] / А.А. Шишкин // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2014.- № 2 (17).- С. 56-65.
4. Шишкина А.А. Пористые реакционные порошковые бетоны [Текст] / А.А. Шишкина // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2014.- № 8 (23).- С. 128-135.
5. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии [Текст] / под ред. Н. Миттел. – М.: Изд-во «Мир», 1980. – 598 с.
6. Паничева, Л. П. Влияние структуры эмульсионных и мицеллярных систем на кинетику каталитического окисления алкилароматических углеводородов [Текст]: автореф. дис. ... д-р хим. наук / Л. П. Паничева. — Москва, 1998. — 44 с.
7. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия [Текст] / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Издательство московского университета, 1982. – 348 с.

УДК 691.32

Шишкин А.А.

Криворожский национальный университет

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ РЕАКЦИОННЫЙ ПОРОШКОВЫЙ БЕТОН

Введение. В результате деятельности горнорудных предприятий образуется огромное количество отходов обогащения руд различных металлов, оказывающих пагубное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. В то же время возрастает потребность строительного комплекса в новых, эффективных, экономически выгодных строительных материалах с высокими эксплуатационными и физико-механическими показателями. Поэтому использование отходов обогащения горнорудной промышленности в качестве сырья для производства строительных материалов является актуальным направлением современности. Проведенные исследования и практический опыт показали,

что отходы обогащения железных руд пригодны для производства бетонов, штукатурных растворов, каменного литья и стекол различного типа.

В тоже время, применение наноматериалов в ряде отраслей промышленности и медицины, позволяет рассчитывать на их успешное использование и в строительной индустрии.

С учетом этого обстоятельства в настоящее время интенсивно развивается наномодифицирование бетонов. Оно может осуществляться в твердой и жидкой фазах, а также на межфазных границах. Для использования потенциала нанотехнологий в области цементных материалов очеви-