

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. СТОЛЬНИКОВ и М. И. ФУРМАН

**О РОЛИ СТРУКТУРЫ БЕТОНА В ДИФфуЗИОННОМ ПРОЦЕССЕ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ИЗВЕСТИ***(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 VIII 1951)*

Со времени классических работ основоположника диффузионной теории гетерогенных химических процессов А. Н. Шукарева ⁽¹⁾ известно, что в большинстве случаев процессы растворения однородных материалов (солей и металлов) протекают в диффузионной области. Работы последних лет, выполненные Д. А. Франк-Каменецким ⁽²⁾ и А. Б. Здановским ⁽³⁾, также подтверждают, что кинетика растворения природных солей в диапазоне температур от $+25^{\circ}$ до 100° лимитируется только диффузией.

Вместе с тем, вопрос о механизме растворения веществ, заключенных в структурную сетку других нерастворимых компонентов неоднородного материала, до настоящего времени остается мало изученным.

В настоящем сообщении приводится краткое изложение результатов исследования одного из случаев такого растворения, имеющего большое практическое значение, а именно, растворение гидрата окиси кальция в бетоне, омываемом водой.

Как известно, при твердении портланд-цементного камня в результате гидролиза и гидратации основных минералов цементного клинкера образуется около 10% свободного гидрата окиси кальция, выщелачивание которого, по современным воззрениям, является одной из основных причин разрушения бетона.

Электронно-микроскопические исследования последних лет и, в частности, исследования В. В. Стольникова ⁽⁴⁾, а также другие работы ^(5, 6) показали, что кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ имеют форму полусфер размерами 0,5—1 μ , распределены по всему объему цементного камня и заключены в структурную сетку нерастворимых в воде алюминатов и силикатов кальция. Процесс растворения гидрата окиси кальция и выноса его водой, таким образом, осложняется влиянием структурной сетки, замедляющей в общем случае выщелачивание извести из системы. Выщелачивание извести нами изучалось как в условиях омывания, так и при фильтрации на образцах бетона реального состава, отличавшихся между собою различной плотностью. Для изучения фильтрации при омывании, из бетона готовились диски диаметром 150 мм и высотой 50 мм. Нижняя и боковая поверхности диска заливались расплавленным парафином. Каждый диск помещался в стеклянный сосуд, в который наливалось 4 л дистиллированной воды, постоянно перемешиваемой стеклянной мешалкой. В сосуде автоматическим термостатом поддерживалась постоянная температура. Во

избежание карбонизации переходящей в раствор извести углекислотой воздуха поверхность воды заливалась расплавленным парафином.

Количество выщелачиваемой из бетонного образца извести в различные промежутки времени определялось методом кондуктометрического титрования*.

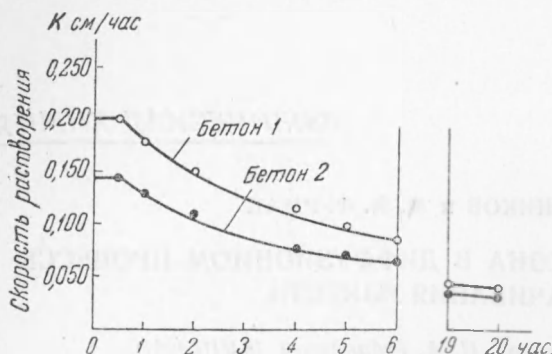


Рис. 1. Влияние плотности бетона на скорость растворения Ca(OH)_2 при омывании бетона всдой

бетонного образца, мы получали различные величины констант k — скорости растворения для бетонов, отличающихся между собой составом и плотностью.

Значения k для двух бетонов различной плотности в функции от времени приведены на рис. 1 (бетон № 2 более плотный). В отличие от растворения однородных материалов, где константа скорости растворения постоянна, в данном случае величина k уменьшается во времени.

Уменьшение константы скорости растворения может быть объяснено понижением содержания извести в наружном межфазовом слое в связи с распространением процесса растворения в толщу исследуемого образца и возникающим структурным сопротивлением бетона диффузионному процессу выноса растворимой извести по тонким питающим капиллярам. В результате этого процесса слой насыщенного раствора извести из наружной межфазовой поверхности перемещается в глубину бетонного образца.

Механизм процесса выщелачивания бетона можно, таким образом, представить состоящим из следующих трех элементов.

1. Растворение извести, находящейся на поверхности контакта твердой и жидкой фаз, и образование наружного насыщенного слоя.
2. Диффузия ионов извести из наружного межфазового слоя в окружающую бетон воду, сопровождающаяся уменьшением концентрации извести в этом слое.

Константа скорости растворения вычислялась нами по известной формуле:

$$k = \frac{v}{S\tau} \ln \frac{c_n}{c_n - c}, \quad (1)$$

где v — объем раствора, τ — время от начала опыта, c — концентрация извести в растворе, c_n — растворимость извести.

Принимая в этой формуле в качестве S омываемую водой поверхность



Рис. 2. Схема диффузионного процесса выщелачивания извести из бетона

* Метод кондуктометрического титрования широко применялся Б. Я. Ямпольским при изучении процесса гидратации цемента в лаборатории коллоидной химии МГУ, руководимой П. А. Ребиндером.

3. Диффузия ионов извести из внутренних областей бетона по питающим капиллярам в наружный межфазовый слой, затрудненная структурным сопротивлением бетона, размерами и формой (извилистостью) капилляров.

Графически рассмотренная схема представлена на рис. 2.

Принимая константу скорости растворения k , полученную для начального периода поверхностного растворения (первые 30 мин.), величиной характерной для данного бетона, мы можем на основании закона Фика рассчитать изменение во времени концентрации в наружном межфазовом слое и характеризовать структурное сопротивление данного материала диффузионному процессу растворения и выноса извести из глубинных слоев бетона.

По закону Фика диффузионный поток через бетонный образец будет равен

$$v \frac{dc}{d\tau} = DS \left(\frac{dc}{dx} \right) = DS \frac{c_n - c_\alpha}{l}, \quad (2)$$

где $l \geq x > 0$, D — коэффициент диффузии извести; c_α — концентрация извести в наружном межфазовом слое; l — путь диффузии в капиллярах бетона, на котором концентрация растет от c_α до c_n ; l характеризует структурное сопротивление материала диффузии; S — наружная поверхность образца.

Отсюда количество извести, продиффундировавшей за время τ , равно:

$$vc = DS \frac{c_n - c_\alpha}{l} \tau. \quad (3)$$

Из этого выражения, зная величины c_n и c_α , можно определить

$$l = \frac{DS\tau}{vc} (c_n - c_\alpha). \quad (4)$$

Величина c_α для данного промежутка времени определяется из выражения константы скорости растворения k :

$$k = \frac{v}{S\tau} \ln \frac{c_\alpha}{c_\alpha - c}, \quad (5)$$

в котором величины k и c определяются из опыта.

Результаты обработки экспериментальных данных по предлагаемому методу сведены в табл. 1.

Из рассмотрения этих данных видно, что сопротивление материала диффузионному процессу растворения извести, заделанной в структурную сетку нерастворимых составляющих бетона, сильно сказывается на процессе выщелачивания.

Поэтому величины k и l могут достаточно полно характеризовать сравнительную стойкость различных бетонов против выщелачивания, являясь чувствительными характеристиками этого процесса.

Распространяя полученные характеристики выщелачиваемости бетонов при омывании водой на случай напорной фильтрации воды через бетон, мы устанавливаем полную аналогию этих двух процессов.

Фильтрация воды через бетон происходит по отдельным фильтрационным капиллярам, и растворение кристаллов извести, находящихся на поверхности этих капилляров, протекает достаточно интенсивно в первые сутки фильтрации, причем степень насыщения поверхностного слоя на стенках фильтрационных капилляров понижается и даль-

Таблица 1

Бетон № 1 $k = 0,24$ см/час				Бетон № 2 $k = 0,150$ см/час			
τ , час	c , мг/л	c_{α} , мг/л	l , мм	τ , час	c , мг/л	c_{α} , мг/л	l , мм
0,5	10	1700	0	0,5	5	1700	0
1,0	17	1410	1,2	1,0	10	1670	0,2
2,0	25	1056	3,7	2,0	17	1433	2,0
3,0	33	950	5,1	3,0	23	1100	3,2
4,0	40	850	6,1	4,1	31	1250	4,0
5,0	45	790	7,2	5,0	33	1095	7,0
6,0	48	710	9,0	22,0	51	410	40,0
19,0	79	310	22,2	28,0	53	345	48,0
25,0	89	350	29,3				

нейшее выщелачивание извести из всей массы бетона происходит за счет диффузии ионов извести по вторичным, питающим капиллярам, подающим известь диффузно в межфазовый слой на стенках капилляров.

Всесоюзный научно-исследовательский институт гидротехники
им. Б. Е. Веденеева

Поступило
5 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Щукарев, ЖРФХО, 28, 604 (1896). ² Н. Л. Бубени Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 20, 225 (1946). ³ А. Б. Здановский, ЖФХ, 20, 869 (1946); 25, 170 (1951). ⁴ В. В. Стольников, ДАН, 71, № 2 (1950). ⁵ С. М. Slipceovich, L. Gildart and L. Katz, Ind. Eng. Chem., 35, 1178 (1943). ⁶ G. Ward, Res. Rep. P. C. A., Apr. (1944).