

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБОНАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

¹Шумкина А.А., ¹Карев М.Н.

¹Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия (440028, г. Пенза, ул. Титова, 28), e-mail: super.shumkina@mail.ru

Для технологической оценки карбонатных пород проведен полный химический анализ, включающий в себя определение процентного содержания диоксида кремния SiO₂, оксидов железа и алюминия (суммы полуторных оксидов Fe₂O₃+Al₂O₃), оксида серы SO₃, карбоната кальция CaCO₃, карбоната магния MgCO₃ и потерь при прокаливании. Интенсивность реакционно-химического взаимодействия карбонатных пород со щелочами оценивалась по содержанию образующихся продуктов реакции (Na₂CO₃, K₂CO₃, Mg(OH)₂) и по остаточному содержанию щелочи (NaOH, KOH). Таким образом, предложены методы исследования основных компонентов карбонатных пород и композитов на их основе с целью оценки интенсивности реакционно-химического взаимодействия вяжущих на основе системы «доломит-щелочь» и «доломит-шлак-щелочь».

Ключевые слова: карбонатные породы, щелочь, оксиды, реакционная активность.

INVESTIGATION OF REACTIVITY OF DOLOMITIC CARBONATE ROCKS IN ALKALINE MEDIA

¹Shumkina A.A., ¹Karev M.N.

¹Penza state university of architecture and building, Penza, Russia (440028, Penza, Titov str., 28), e-mail: super.shumkina@mail.ru

Complete chemical analysis, comprising the determination of the percentage content of silica SiO₂, iron oxide and alumina oxide (amount of Fe₂O₃+Al₂O₃), sulfur oxide SO₃, calcium carbonate CaCO₃, magnesium carbonate MgCO₃ and LOI (loss on ignition) was carried out for evaluation of carbonate rocks. The intensity of the reactive chemical interaction with alkali carbonate rocks was estimated from the content of the reaction products (Na₂CO₃, K₂CO₃, Mg(OH)₂) and from the residual alkali content (NaOH, KOH). Thus methods for studying the basic components of carbonate rocks and composites based on them were suggested to estimate the intensity of the reactive interaction of astringent based system "dolomite-alkali" with "dolomite-slag-alkali."

Keywords: carbonate rocks, alkali, oxides, reactivity.

Карбонаты занимают первое место в производстве строительных материалов, что существенно повышает баланс углекислого газа от всех источников выделения его в атмосферу и нарушает экологическое состояние планеты. Поэтому использование карбонатов в необоженном виде определяет не только энергосбережение в производстве строительных материалов, но и экологическое улучшение атмосферы.

В технологии получения карбонатношлаковых изделий [2] не учитывается химическое взаимодействие между продуктами гидратации шлака и карбонатами кальция и магния, идущее вглубь карбонатных частиц. Говоря о возможном химическом взаимодействии продуктов гидратации цемента или шлака с карбонатными породами, исследователи не принимают во внимание возможность участия карбонатов кальция и магния, являющихся основной частью карбонатных пород, в процессах структурообразования, обусловленных реакцией со щелочами, ссылаясь на отсутствие реакционной активности CaCO₃ и MgCO₃ со щелочами и карбонатами щелочных металлов. Кроме того, не рассматривается возможность реакционно-химического взаимодействия карбонатной породы со щелочами, выступающими в качестве активизаторов твердения карбонатношлакового вяжущего.

Впервые на возможность реакционно-химического взаимодействия карбонатных пород со щелочами указывается в работах, посвященных использованию доломитовых заполнителей в цементных бетонах [4; 5]. Однако способность доломитов и доломитизированных известняков к расширению в щелочной среде является недостаточным доказательством их реакционной активности. Для теоретического подтверждения возможности взаимодействия карбонатных пород со щелочами проведены термодинамический и кинетический анализы возможных химических процессов в системе «карбонатная порода – щелочь» и, кроме того, подтверждены полученные в итоге результаты методами качественного химического анализа [6].

Методы исследования химических свойств карбонатных пород и композитов на их основе

1. Технологическая оценка исходных сырьевых материалов для доломитощелочных и доломитшлакощелочных композиций.

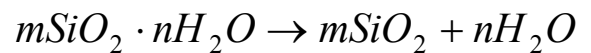
В качестве карбонатной составляющей для получения доломитощелочных и доломитшлакощелочных композиционных материалов использовались карбонатные породы различной степени доломитизации: доломит Воронежской области, доломит карьера Сатка, доломитизированный известняк Иссинского карьера, кальцит Иссинского карьера, мрамор и магнезит квалификации «ч». Удельная поверхность карбонатных пород равна S_{уд}=330-350 м²/кг. В качестве шлакового компонента использовался доменный гранулированный шлак Новолипецкого металлургического комбината с S_{уд}=330-350 м²/кг и доменный гранулированный шлак Череповецкого металлургического комбината. Все шлаки отвечают требованиям ГОСТ 3476-74 «Шлаки доменные и ЭТФ, гранулированные для производства цементов».

В качестве активизатора твердения (щелочного компонента) доломитшлакощелочных композиционных материалов использовался гидроксид натрия NaOH квалификации «чда» (ГОСТ 4328-77) и гидроксид калия KOH квалификации «чда» (ГОСТ 24363). Активизатором твердения каустического доломита являлся хлорид магния MgCl₂·6H₂O квалификации «хч».

Для технологической оценки карбонатных пород был проведен полный химический анализ, включающий в себя определение процентного содержания диоксида кремния SiO₂, оксидов железа и алюминия (суммы полуторных оксидов Fe₂O₃+Al₂O₃), оксида серы SO₃, карбоната кальция CaCO₃, карбоната магния MgCO₃ и потерь при прокаливании.

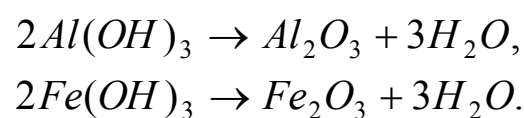
Диоксид кремния, полуторные оксиды и оксид серы определяли весовым методом, карбонаты кальция и магния – методом комплексометрического титрования трилоном Б [1].

Определение содержания диоксида кремния основано на разложении силикатов концентрированными растворами сильными кислотами. Высушенную при 105-110 °С пробу обрабатывали концентрированной соляной кислотой. Получившийся осадок кремниевых кислот $mSiO_2 \cdot nH_2O$ прокаливали при температуре 1050-1100 °С и взвешивали. При высокой температуре кремнекислоты теряют воду и переходят в диоксид кремния:



Для определения содержания оксида серы сульфат-ионы осаждали раствором хлорида бария в солянокислой среде в виде сульфата бария. Однако в ходе анализа осадок не выпадал, что позволило сделать вывод об отсутствии серы в исследуемых карбонатных породах.

Алюминий и железо после отделения кремнекислоты осаждали в виде гидроксидов концентрированным раствором аммиака при значении pH=5,5, что соответствует изоэлектрической точке коллоидных растворов $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$. Далее полученный осадок прокаливали при температуре 850-900 °С и взвешивали. В процессе прокаливания гидроксиды теряют воду и переходят в оксиды по схеме:



Комплексометрический метод определения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} основан на применении двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилона Б), образующей с данными ионами очень прочные бесцветные комплексные соединения. Определение содержания ионов кальция Ca^{2+} титрованием анализируемого раствора трилоном Б в щелочной среде проводили в присутствии индикатора мурексида, содержание ионов магния Mg^{2+} с индикатором эриохромом черным Т - в среде аммиачного буфера. В результате химического анализа было установлено, что в исследованных карбонатных породах отсутствовали сульфат- и хлорид-анионы, поэтому в расчетах принималось, что содержание ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} соответствует карбонатам $MgCO_3$ и $CaCO_3$.

Определение потери при прокаливании проводили следующим образом: в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель помещали 1 г пробы, высушенной при температуре 105-110 °С. Затем помещали его в муфельную печь, выдерживали при температуре 950-1000 °С и взвешивали. Прокаливание повторяли при той же температуре до получения постоянной массы.

Химический состав карбонатных пород приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав карбонатных пород

Вид карбонатной породы	Содержание основных компонентов, %				
	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃
Магнезит	1,2	97,8	0,4	-	0,4
Доломит темноокрашенный	50,4	39,0	8,2	1,2	1,4
Доломит Воронежский	51,6	41,4	6,0	-	1,0
Доломитизированный известняк	82,8	12,6	4,2	-	0,4
Кальцит	98,4	4,7	0,8	следы	1,5

2. Методы химического анализа композитов на основе системы «доломит-щелочь» и «доломит-шлак-щелочь».

Возможность химического взаимодействия карбонатных пород со щелочами (Na,K)OH в доломитощелочной системе оценивалась по результатам качественного химического анализа [3], целью которого являлось качественное определение конечных продуктов реакции $(Na,K)_2CO_3$ и $Mg(OH)_2$. Определение нерастворимого $Mg(OH)_2$ основано на свойстве гидроксида магния адсорбировать некоторые красители. 1-2 капли растворенной в воде доломитощелочной смеси помещали на предметное стекло и добавляли 1-2 капли раствора реактива. В щелочной среде с магнием (I) $Mg(OH)_2$ образует сине-фиолетовую окраску. Определение $(Na,K)_2CO_3$ основано на разложении карбонатов концентрированными растворами кислот с выделением углекислого газа. Навеску доломитощелочной смеси

растворяли в дистиллированной воде и отфильтровывали от нерастворимого осадка. Фильтрат, содержащий ионы CO_3^{2-} , обрабатывали концентрированным раствором соляной кислоты. Углекислый газ обнаруживали известковой водой (насыщенный раствор $Ca(OH)_2$) по выпадению осадка карбоната кальция.

Интенсивность реакционно-химического взаимодействия карбонатных пород со щелочами оценивалась по содержанию образующихся продуктов реакции (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $Mg(OH)_2$) и по остаточному содержанию щелочи ($NaOH$, KOH). Количественное содержание продуктов реакции (Na_2CO_3 , K_2CO_3) и остаточной щелочи ($NaOH$, KOH) при их совместном присутствии определялось химическим путем методом кислотно-основного титрования [4]. Метод основан на титровании анализируемой пробы рабочим раствором соляной кислоты с индикатором метиловым оранжевым. В одной аликвотной части анализируемого раствора определялась сумма карбонат- и гидроксид-ионов ($CO_3^{2-} + OH^-$), а в другой – содержание гидроксид-ионов OH^- после осаждения карбонат-ионов CO_3^{2-} раствором хлорида бария $BaCl_2$ в присутствии индикатора фенолфталеина.

Определение количественного содержания гидроксида магния $Mg(OH)_2$ проводилось по методу Торопова Н.А. и Каценеленбогена П.Д. [1]. Данный метод основан на экстракции гидроксида магния безводным спиртом и последующем определении его содержания комплексометрическим методом. Навеску исследуемой пробы обрабатывали раствором хлорида аммония в безводном метиловом спирте и выдерживали на кипящей водяной бане. Полученный осадок отфильтровывали, прокаливали и растворяли в дистиллированной воде. Далее ионы Mg^{2+} в анализируемом растворе определяли титрованием трилоном Б с индикатором эриохром черный Т в среде аммиачного буфера.

Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Содержание брусита $Mg(OH)_2$, соды Na_2CO_3 и остаточной щелочи при различных количествах исходного $NaOH$

Вид карбонатной породы	Соотношение содержания $MgCO_3$ и $CaCO_3$ в карбонатной породе, %	Количество $NaOH$, % от массы сухого вещества	Содержание Na_2CO_3 , $NaOH$ и $Mg(OH)_2$, % от массы сухого вещества								
			3 сут			7 сут			28 сут		
			$NaOH$	Na_2CO_3	$Mg(OH)_2$	$NaOH$	Na_2CO_3	$Mg(OH)_2$	$NaOH$	Na_2CO_3	$Mg(OH)_2$
Доломитизированный известняк	12,6:82,8	2	0,52	1,13	0,14	0,40	1,60	0,18	0,0	1,65	0,22
		5	0,17	3,20	0,28	0,09	4,45	0,37	0,0	5,51	0,46
		8	0,12	4,46	0,38	0,07	6,60	0,55	0,0	7,37	0,72
Доломит Воронежский	40,6:48,9	2	0,65	1,03	0,26	0,48	1,58	0,36	0,0	1,63	0,45
		5	0,27	2,90	0,39	0,14	3,80	0,52	0,0	5,90	0,72
		8	0,18	3,90	0,50	0,09	5,30	0,72	0,0	7,14	0,95
Доломит (Сатка)	38,0:44,0	2	0,65	0,97	0,47	0,41	1,19	0,80	0,0	1,30	0,90
		5	0,27	2,60	0,61	0,25	3,40	1,00	0,0	4,30	1,26
		8	0,18	3,30	0,95	0,15	4,90	1,24	0,0	7,00	1,59

Применение

Проведенные исследования предопределили возможность изучения влияния вида, количества щелочного компонента, а также

содержания $MgCO_3$ в карбонатной породе на интенсивность протекания реакционно-химического взаимодействия в доломитощелочной и доломитшлакощелочной системах.

Заключение

Таким образом, предложенные методы анализа основных компонентов карбонатных пород и композитов на их основе позволяют дать оценку интенсивности реакционно-химического взаимодействия вяжущих на основе системы «доломит-щелочь» и «доломит-шлак-щелочь».

Список литературы

1. Вернигорова В.Н. Современные химические методы исследования строительных материалов. - М. : АСВ, 2003.
2. Викторова О.Л. Карбонатношлаковые композиционные строительные материалы : дис. ... канд. техн. н. – М., 1998.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М. : Химия, 1970. - Т. 1, 2.
4. Penkala Barbara Бетоны на заполнителе из карбонатных пород // Экспресс-информация. Силикатные строительные материалы. – 1970. - № 29.
5. Penkala Barbara Проблема уменьшения расширения бетонов с заполнителем из карбонатных пород // Экспресс-информация. Силикатные строительные материалы. – 1975. - № 15.
6. Шумкина А.А., Карев М.Н. Исследование реакционной активности доломитизированных карбонатных пород в щелочных средах // Современные проблемы науки и образования. – 2014. - № 2. - URL: <http://www.science-education.ru/116-12946>.

Рецензенты:

Фокин Г.А., д.т.н., профессор кафедры физики и химии, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, г. Пенза.

Вилкова Н.Г., д.х.н., профессор кафедры физики и химии, Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, г. Пенза.