

УДК 691.327:620.193/199

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОЛОВ НА ТРОТУАРНОЙ ПЛИТКЕ

Довгань И.В., Жудина В.И., Маковецкая Е.А. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)

Декоративные качества тротуарной плитки часто снижаются из-за образования высолов. В работе анализируются причины появления высолов, определен их химический состав и даны рекомендации по снижению вероятности появления высолов на поверхности плитки при хранении.

В последнее время часто наблюдают появление высолов на поверхности строительных материалов и изделий. Результаты наших исследований по этой проблеме могут быть интересны многим изготовителям и потребителям тротуарной плитки.

Постановка задачи. При хранении на складах завода-изготовителя на поверхности тротуарной плитки появляются высолы. Это снижает декоративные качества изделия. Высолы (выцветы) появляющиеся на тротуарной плитке подразделяют на первичные и вторичные. Первичные высолы проявляются уже при твердении бетона. Бетон пронизан системой капиллярных пор. Капиллярная жидкость содержит гидроксид кальция. Гидроксид кальция в устьях пор реагирует с углекислым газом воздуха, его концентрация в устье пор уменьшается, это обеспечивает массоперенос $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из внутренних слоев к поверхности. Со временем поры комулируются CaCO_3 и процесс прекращается. Если изделие увлажняется, то $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может распространяться по поверхности, а потом образуется налет CaCO_3 . Вторичные высолы проявляются при старении бетона под действием атмосферных факторов. Они могут иметь место даже в том случае, если первичные высолы отсутствуют. Вторичные высолы могут проявляться до тех пор, пока идет процесс набирания прочности бетона, т.е. в течение года после изготовления. Затем налет постепенно исчезает. Это связано с тем, что карбонат кальция под действием CO_2 воздуха и воды превращается в растворимый гидрокарбонат. Повторное проявление вторичных высолов встречается редко. Вторичные высолы проявляются, если изделия складировать так, что попадающая влага задерживается на поверхности [1].

Итак, первопричина высолов – образование $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и наличие капилляров в бетоне. Первое условие выполняется, так как портландце-

мент при гидратации образует до 15% от массы цемента $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Чтобы снизить это количество можно использовать цементы с меньшим количеством трехкальциевого силиката, (однако такие цементы имеют низкую скорость твердения и пониженную марку) или применять добавки, связывающие $\text{Ca}(\text{OH})_2$, например аморфный кремнезем или золу ТЭЦ (они проявляют свои положительные свойства при автоклавном твердении и тепловлажной обработке).

Второе необходимое условие – наличие системы капиллярных пор. Причины образования пор в цементно-песчаной смеси – неправильно выбранное соотношение цемент : песок или состав цементного теста. Также структура цементно-песчаного раствора зависит от гранулометрического и минералогического состава песка, формы его зерен, характера поверхности частиц и их загрязненности. Объем пор в цементном камне зависит от водоцементного отношения, возраста и т.п. Он колеблется от 15 до 50%. Образование основного объема пор в бетоне связано с избыточным количеством воды, которая вводится в бетонную смесь для придания ей подвижности. Эти поры образуют в камне систему сообщающихся капилляров (капиллярная пористость). Размер пор колеблется от 0,1 до 20-50 мкм и более. Седиментационные поры, образуемые в результате водоотделения, образуют систему направленных сообщающихся капиллярных пор, их размеры 50-100 мкм. Седиментационные поры являются основными путями проникновения воды и агрессивных сред в бетон и играют решающую роль в процессах фильтрации воды. Для цементного теста выполняется правило: чем меньше водосодержание в тесте, тем меньше пор. Для снижения капиллярной пористости можно применять суперпластификаторы в сочетании с вибролитьевой технологией, или интенсивное уплотнение вибропрессованием. В любом случае поры будут в наличии, но их будет меньше. Однако применение суперпластификаторов может иметь нежелательные последствия, так как в пластифицирующих добавках (ЛСТ, ЛСТМ, С-3 и др.), которые изготавливают из нерастворимых органических веществ путем сульфирования (обработки серной кислотой) и последующей нейтрализации избытка кислоты, могут содержаться щелочи. Содержание натрия в пластифицирующих добавках техническими условиями не регламентируется [2, 3].

Еще один фактор, влияющий на образование высолов, это условие твердения изделий. Если поверхность изделий сухая, в окружающей среде достаточно углекислого газа, то образование CaCO_3 происходит не в устье пор, а внутри капилляров. Поры кольматируются, повышается водостойкость, высолы не появляются. Для интенсификации этого процесса можно использовать принудительную подачу углекислого

газа в камеры твердения. Например, подавать газы из котельной, обогащенные CO₂.

Для предотвращения высолов можно использовать пропитку поверхности бетонных изделий. Силиконовые составы не очень эффективны в отношении предупреждения выцветания, а водоразбавляемые акриловые дисперсии дают хороший результат. Тонкий слой покрытия сохраняется 1-2 года. Этого срока достаточно, чтобы высолов не наблюдалось. Акриловые дисперсии создают газопроницаемый слой, вода не поступает к порам, а CO₂ проходит и реагирует с Ca(OH)₂, кольматируя поры.

Результаты исследования состава высолов на тротуарной плитке. Представленный заводом-изготовителем образец высолов высушили при 105⁰С до постоянного веса, растерли в агатовой ступке и провели по известным методикам [4] следующие определения:

1. Приготовлена водная вытяжка высолов при соотношении высол : вода 1:500 при комнатной температуре. В раствор перешло 5,03% высолов. Водный раствор анализировали на содержание хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов, карбонатов, определили общую жесткость, содержание иона кальция и pH раствора (табл.1).

Табл.1 *Результаты определения химического состава растворимой в воде при комнатной температуре части высолов*

Показатель	мг/л	мг-экв/л	% экв	Показатель	мг/л	мг-экв/л	% экв
Cl ⁻	4	0,11	6,3	Ca ²⁺	20,04	1,0	57,8
SO ₄ ²⁻	10	0,21	12,1	Mg ²⁺	2,43	0,2	11,6
HCO ₃ ⁻	85,4	1,4	80,9	Na ⁺ расчет	12,19	0,53	30,6
CO ₃ ²⁻	0	0					
Сумма	99,4	1,73			34,66	1,73	
Сухой остаток, расчет, мг/л	4 + 10 + 85,4/2 + 20,04 + 2,43 + 12,19 = 91,36						
Сухой остаток, эксперимент, мг/л	25,2·4=100,8						

2. Приготовлена водная вытяжка высолов при соотношении высол : вода 1:500 при кипячении раствора. В раствор перешло 4,17% высолов. Водный раствор анализировали на содержание хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов, карбонатов, определили общую жесткость, содержание иона кальция и pH раствора (табл.2).

Табл.2 *Результаты определения химического состава растворимой в горячей воде части высолов*

Показатель	мг/л	мг-экв/л	% экв	Показатель	мг/л	мг-экв/л	% экв
Cl ⁻	4	0,11	7,2	Ca ²⁺	28,06	1,4	92,1
SO ₄ ²⁻	15	0,31	20,4	Mg ²⁺	0	0	0
HCO ₃ ⁻	67,1	1,1	72,4	Na ⁺ расчет	2,76	0,12	7,9
CO ₃ ²⁻	0	0	0				
Сумма	86,1	1,52			30,82	1,52	
Сухой остаток, расчет, мг/л	4 + 15 + 67,1/2 + 28,06 + 2,76 = 83,37						
Сухой остаток, эксперимент, мг/л	20,9·4=83,6						

3. Нерастворившуюся в воде при комнатной температуре часть высолов (85,216% от нерастворившейся части) растворяли в 1н растворе HCl. Наблюдали выделение CO₂. Нерастворившуюся в кислоте часть промыли водой до исчезновения иона хлора в промывных водах. Определили нерастворившуюся часть. 18,1% высолов не растворяется ни в воде, ни в 1н HCl. В солянокислом растворе (объем 250 мл) определяли общую жесткость, содержание сульфатов и ионов кальция (табл.3). Высолов, нерастворившийся ни в воде, ни в кислоте прокалили при 500⁰С. Потери составили 2,2%, поэтому считаем, что суперпластификатор в вытяжках отсутствует, нерастворившаяся часть высолов является песком.

4. Аналогично п.3 анализировали нерастворившуюся в горячей воде часть высолов (86,378% от нерастворившейся части).

5. Определяли pH водных растворов суперпластификатора, т.к. по данным литературы он может изменять pH среду бетона из-за содержания гидроксида натрия или карбоната натрия. Приготовили 0,1%, 0,5% и 1% растворы. Растворы готовили с использованием дистиллированной воды. Кислотность среды pH составила, соответственно, 5,35; 5,85 и 6,2, т.е. щелочная среда из-за избытка щелочного агента в пластификаторе или из-за гидролиза солей отсутствовала.

Следует отметить хорошее совпадение расчетного сухого остатка и экспериментально полученного, что свидетельствует о достоверности результатов анализа.

Табл. 3 Результаты определения химического состава солянокислой вытяжки из нерастворимой в воде части высолов

Показатель	Водная вытяжка 25°С	Водная вытяжка 100°С
Нерастворимая в воде часть высолов, %	94,97	95,83
Нерастворимая ни в воде, ни в HCl часть высолов, %	18,1	18,86
п.п.п. 500°С нерастворимой части, %	2,2	0,6
Взято для анализа нерастворимого в воде высолов, г	0,405	0,4147
Растворилось в HCl, г	0,3275	0,3331
Растворилось в HCl, %	80,92	80,32
Солянокислая вытяжка содержит:		
сульфаты	отсутствие	отсутствие
общая жесткость, мг-экв/л	23,0	25,0
кальций, мг-экв/л	22,1	23,8
кальций, г	0,1107	0,1192
кальций, г-экв	0,0055	0,00595
CaCO ₃ по расчету, г	0,2763	0,2977
CaCO ₃ , % от растворившейся части	84,4	89,4

Выводы и рекомендации. По результатам проведенного химического анализа состава высолов можно сделать следующие выводы:

- Основное составляющее высолов - карбонат кальция (81-82%) с примесью не более 5% растворимых гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов кальция, магния, натрия. Это установлено химическим анализом солянокислой вытяжки высолов и подтверждается определением потерь при прокаливании при разных температурах: п.п.п. при 550°С составляют 0,67%, при 850°С – 41,83%, при 1000°С - 43,35%.

- Растворимость высолов в воде составляет 4-5%, с повышением температуры воды растворимость не увеличивается. Из растворимых солей более 60% приходится на гидрокарбонат кальция.

-Растворимость высолов в кислой среде 81-82%. Нерастворимый в HCl остаток содержит в основном песок.

- Высолы карбоната кальция могут являться результатом диффузии на поверхность тротуарной плитки гидроксида кальция из бетона и дальнейшей его карбонизации. Причины этого процесса подробно описаны в начале статьи.

Рекомендуем изготовителям тротуарной плитки:

- Определить соответствие нормативу количество растворимых веществ в песке и воде затворения, а также контролировать условия складирования продукции.
- Уменьшить пористость и увеличить плотность бетона за счет корректировки гранулометрического состава песка, соотношения цемент : вода : заполнитель, применить технологические приемы уплотнения (вибрация и т.п.).
- Использовать цемент с низким содержанием щелочей, вводить добавки связывающие гидроксид кальция (аморфный кремнезем).
- Использовать песок без растворимых солей.
- Использовать воду, отвечающую ГОСТ 23732-79.
- Провести кольматацию пор за счет принудительного обогащения воздуха углекислым газом в зоне твердения плит.
- Использовать воздухоовлекающие добавки для кольматации пор.
- Использовать гидрофобные покрытия.
- Складеировать плиты в определенных температурно-влажностных условиях: не допускать конденсации влаги на плитах и удерживания ее на поверхности длительное время. Вероятность высолов возрастает при снижении температуры окружающей среды, при замедлении испарения влаги из материала на поверхность плит.

Литература

1. Лесовик В.С. и др. Анализ причин образования высолов на тротуарной плитке, методов предупреждения и ликвидации. Сборник докладов международной интернет-конференции «Проблемы и достижения строительного материаловедения». – Белгород, 2005. - 305 с., с.122-125.
 2. Гридчин А.М. и др. Использование ВНВ как метод повышения коррозионной стойкости тротуарной плитки. Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Строительное материаловедение – теория и практика». – М: СИПРИА, 2008. -371 с., с.246-247.
 3. Толмачев С.Н. Дорожные цементные бетоны высокой долговечности. Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Строительное материаловедение – теория и практика». – М: СИПРИА, 2008. -371 с., с.278-279.
- Вернигорова В.Н. Современные химические методы исследования строительных материалов. / Вернигорова В.Н., Макридин Н.И., Соколова Ю.А. - М: Химия, 2003. – 224 с.