

Б.С. Юшков, Е.А. Отчик, В.А. Сабурова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК СИСТЕМЫ ГРУНТ – ИЗВЕСТИЬ

Рассматривается влияние водных вытяжек извести на структурно-деформационные свойства грунта.

Ключевые слова: водная вытяжка, грунт, известь, растворы, ионы, гидратация.

Основной путь приведения переувлажненных грунтов в удобообрабатываемое состояние заключается в повышении сцепления грунтовых частиц путем удаления или связывания избыточной воды. Для удаления избыточной воды могут быть применены следующие методы обработки грунта: аэрация, термический метод, электрообработка, механические методы (вибровоздействие, вакуумирование, ударные нагрузки или их различные комбинации). Для связывания избыточной воды применяются методы физические (введение инертных добавок) и химические (обработка реагентами, связывающими воду и взаимодействующими с минеральной частью грунта).

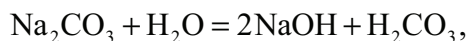
Химические методы наиболее эффективны. Для практического использования этих методов имеются достаточно подробно разработанные теоретические предпосылки, а также большой ассортимент веществ, которые можно было бы использовать для обработки переувлажненных грунтов. Имеются и средства механизации для введения этих веществ в грунт и перемешивания компонентов в смеси.

Распространено мнение, что водосвязывающий эффект при укреплении переувлажненных грунтов известью обусловлен химическим связыванием воды при гидратации окиси кальция. Однако проведенные исследования показывают, что водосвязывающий эффект определяется главным образом физико-химическим поглощением ионов кальция коллоидной частью грунтов с образованием продуктов, связывающих воду [1].

Известно, что между твердой и жидкими фазами грунта постоянно существует динамическое адсорбционное равновесие [4, 6], которое к тому же устанавливается почти мгновенно.

Жидкая фаза грунта содержит в растворенном или коллоидно-растворенном состоянии ряд минеральных веществ. При изучении минеральной части веществ, находящихся в грунтовом растворе, их удобно расчленять на анионы и катионы. Нами определялись анионы HCO_3^- , OH^- , CO_3^{3-} , Cl^- , SO_4^{2-} и катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Na^+ и K^+ , которые встречаются в грунтовых растворах в заметных количествах и именно они в основном влияют на концентрацию и ионную силу раствора, на активность в нем ионов, а также характеризуют твердые фазы, образующиеся в системе грунт – известь.

Водные вытяжки отличаются от грунтового раствора. К основным видам воздействия воды на грунтовые соединения при получении водных вытяжек относятся растворение и гидролиз. Но так как нас интересуют цементирующие вещества на основе извести (CaCO_3 , CHS , CAN и др.), которые относятся к труднорастворимым соединениям и концентрация вытяжки которых остается почти постоянной при разных объемах воды, соответствуя их растворимости, то разница между грунтовым раствором и водной вытяжкой практически для нас неощутима. Гидролизующее действие воды проявляется в том, что она расщепляет находящиеся в грунте соли сильных кислот и слабых оснований или слабых кислот и сильных оснований, придавая раствору в первом случае кислую, а во втором – щелочную реакцию. Однако этот процесс при незначительном количестве легкорастворимых солей компенсируется изменением реакции раствора в сторону нейтрального значения рН за счет разбавления водой. Так, например, при расщеплении соды:



имеем щелочную реакцию, т.е. щелочность раствора увеличивается. Но за счет разбавления водой, имеющей нейтральную реакцию, щелочность будет уменьшаться. Поскольку в исследуемых нами системах легкорастворимые соли присутствуют в весьма незначительных количествах (менее 0,1 %), то изменения рН при их гидролизе практически неощутимы. Выясненные положения подтверждаются и работами ряда исследователей [3], которыми доказано, что «в случае разбавленных суспензий механизм гидратации и продукты взаимодействия идентичны тем, которые получаются при нормальном количестве воды, разница лишь в скорости реакции» [3].

Результаты анализа водных вытяжек из грунтов, обработанных известью, показывают, что происходит изменение щелочности порового раствора (рН) и содержания в нем ионов HCO_3^- , CO_3^{3-} , OH^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- (табл. 1–3). Количество ионов K^+ и Na^+ практически не изменяется. рН раствора увеличивается с увеличением дозы извести. При дозах извести 0,5–1,0 % (по СаО) от веса грунта наблюдаются буферные эффекты, что является следствием замещения кальцием обменных катионов гуминовых кислот. Максимальные значения рН (12,0–12,5) достигаются при дозах извести от 2 до 5 % по СаО. Для более легких грунтов (супесь) максимальные значения рН соответствуют меньшим дозам извести, а для тяжелых грунтов (тяжелый суглинок) – большим дозам. С увеличением сроков выдержки образцов рН снижается, особенно интенсивно в области средних значений, что подтверждает результаты ранее проводимых исследований, а для значений рН менее 9 повышается, что отмечается впервые.

Таблица 1


Результаты анализа водных вытяжек из грунтов, обработанных известью, через 1 сутки после смешения

Показатель	Дозы извести, % (по СаО)					
	0	0,73	2,19	3,65	5,11	6,57
рН	8,6	9,9	12,1	12,4	12,4	12,5
Концентрация ионов, мг-экв:						
$\text{HCO}_3^-/\text{OH}^-$	1,2	1,74	1,54	2,23	1,54	2,49
CO_3^{2-}	0,1	0,5	11,33	23,67	21,27	28,2
Cl^-	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
SO_4^{2-}	0,44	0,37	0,12	1,83	1,10	1,67
Ca^{2+}	1,0	2,2	3,3	10,70	13,0	13,20
Mg^{2+}	0,67	0,08	0,08	2,75	4,51	3,08
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	0,22	0,91	0,48	1,52	1,48	2,57
Ионная сила раствора <i>I</i>	0,005	0,007	0,082	0,08	0,082	0,095
Наличие твердой фазы:						
CaCO_3	+	+	+	+	+	+
Ca(OH)_2	–	–	(±)	(±)	(±)	(±)
Mg(OH)_2	–	–	+	+	+	+
Индекс (И) насыщения раствора CO_2	+0,45	И > 0				

Примечание: (±) – расчет проведен относительно исходной влажности смеси; (+) – твердая фаза имеется; (–) – твердая фаза отсутствует.

Таблица 2

**Результаты анализа водных вытяжек из грунтов,
обработанных известью через 1 месяц после смешения**

Показатель	Дозы извести, % (по СаО)									
	0	0,42	0,83	1,24	1,66	2,49	3,32	4,15	4,98	5,81
pH	7,35	8,35	9,00	9,30	9,55	11,10	11,80	12,10	12,15	12,15
Концентрация ионов, мг-экв:										
$\text{HCO}_3^-/\text{OH}^-$	0,65	1,15	1,60	1,40	1,25	-0,45	-6,35	-11,05	-12,51	-14,10
CO_3^{2-}	-	-	0,70	0,70	0,70	2,40	2,60	2,30	2,34	2,50
Cl^-	0,26	0,20	0,18	0,38	0,22	0,17	0,15	0,15	0,15	0,15
SO_4^{2-}	0,54	0,47	0,47	0,60	0,61	0,14	0,06	0,07	0,04	0,06
Ca^{2+}	0,50	1,00	2,71	2,90	2,52	2,81	8,85	13,24	14,70	16,29
Mg^{2+}	0,85	0,72	0,10	0,08	0,16	0,25	0,21	0,23	0,34	0,32
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	0,10	0,10	0,04	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Ионная сила раствора <i>I</i>	0,009	0,006	0,009	0,010	0,010	0,012	0,030	0,043	0,048	0,053
Наличие твердой фазы:										
CaCO_3	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-	-	-	-	-	-	-	(±)	(±)	(±)
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
Индекс (И) насыщения раствора CO_2	-1,35	+0,15	+1,6	+1,8	$\text{И} > 0$ 					

Характер изменения концентрации ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} , OH^- в грунтовом растворе определяется количеством внесенной извести и находится в постоянном соотношении pH раствора независимо от типа грунта. $[\text{HCO}_3^-]$ с увеличением дозы извести сначала возрастает, достигая при pH = 8,8...9,75 максимального значения – 1,75–1,60 мг-экв, а затем уменьшается и при значениях pH > 11,0 ионы HCO_3^- отсутствуют. $[\text{CO}_3^{2-}]$ появляется в растворе при pH > 8,4 и с увеличением дозы извести продолжают возрастать. До значения pH = 11 содержание анионов CO_3^{2-} практически остается на уровне 0,40–1,2 мг-экв, а затем возрастает более интенсивно.

$[\text{Ca}^{2+}]$ с увеличением дозы извести возрастает, но в диапазоне pH = 8,4...11,6 изменяется весьма незначительно – от 0,4 до 1,5 мг-экв, а затем резко увеличивается и при pH = 12 может достигать 10 мг-экв и более. Концентрация ионов Ca^{2+} в интервале pH = 8,4...12,2 опреде-

ляется наличием в растворе твердой фазы CaCO_3 и, возможно, трудно-растворимыми соединениями типа CSH , CAN и др., а при $\text{pH} > 12,2$ – $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Присутствие ионов Ca^{2+} в поровом растворе с $\text{pH} < 8,4$ определяется, вероятно, адсорбционным равновесием с поглощающим комплексом грунта. $[\text{Cl}^-]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$ с увеличением дозы извести снижаются. Но при сроках выдержки более 4 месяцев, концентрация ионов Cl^- повышается по сравнению с исходным грунтом. В начальные сроки твердения (1-е сутки) отмечается повышенное содержание в растворе ионов SO_4^{2-} (см. табл. 1). $[\text{Na}^+ + \text{K}^+]$ практически не изменяется. Но для некоторых грунтов уже при начальной дозе извести концентрация Na^+ и K^+ в растворе резко увеличивается и остается постоянной при дальнейшем ее увеличении. Очевидно, увеличение Na^+ и K^+ в растворе происходит за счет ионообменных процессов.

Таблица 3

Результаты анализа водных вытяжек из грунтов, обработанных известью через 8 месяцев после смешения

Показатель	Дозы извести, % (по CaO)								
	0	0,42	0,83	1,24	1,66	2,10	2,49	3,32	4,15
pH	7,65	8,63	9,05	9,30	9,55	9,9	10,65	11,75	12,20
Концентрация ионов, мг-экв:									
$\text{HCO}_3^-/\text{OH}^-$	0,30	0,80	1,00	0,60	0,40	0,40	0,10	-3,80	-9,30
CO_3^{2-}	–	0,30	0,70	0,80	0,80	0,70	1,20	1,00	1,40
Cl^-	0,15	0,11	0,08	0,11	0,08	0,08	0,11	0,34	0,53
SO_4^{2-}	0,39	0,38	0,31	0,51	0,46	0,45	0,36	0,21	0,13
Ca^{2+}	0,49	1,47	1,95	1,95	1,70	1,50	1,61	5,12	11,31
Mg^{2+}	0,20	0,10	0,10	0,05	0,05	0,10	0,10	0,20	0,49
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	0,15	0,02	0,04	0,02	0,01	0,03	0,06	0,03	0,06
Ионная сила раствора <i>I</i>	0,003	0,005	0,007	0,007	0,007	0,006	0,007	0,017	0,036
Наличие твердой фазы:									
CaCO_3	–	+	+	+	+	+	+	+	+
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	–	–	–	–	–	–	–	(±)	(±)
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	–	–	–	–	–	–	+	+	+
Индекс (И) насыщения раствора CO_2	-1,45	+0,63	И > 0						
			—————→						

Технико-химические расчеты позволили определить динамику образования твердой фазы CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также ионную силу раствора (I) и индекс (И) насыщения раствора CO_2 . При значениях $\text{pH} < 8,4$ CaCO_3 в твердой фазе отсутствует, что хорошо согласуется с теорией: система, состоящая из CaCO_3 и находящаяся в равновесии с атмосферой ($P_{\text{CO}_2} = 10^{+1,5}$ Па), имеет $\text{pH} = 8,4$ [6]. Отсюда, если равновесия нет, то pH будет более 8,4. Интересно, что CaCO_3 отсутствует в системе грунт – известь при $\text{pH} < 8,4$ даже в том случае, если он вводится с навеской извести, т.е. он растворяется и взаимодействует с грунтом. Но в последующий период времени (месяц и более) образуется кальцит и с этим связано повышение pH , $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$. Возможно, что процессы карбонатизации здесь протекают при каталитическом воздействии гумусовых веществ.

Расчеты показывают, что в системе имеется в твердой фазе и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Появляется он при значениях $\text{pH} > 10,2$, являющихся для него равновесным. MgCO_3 и $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ так же, как и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, отсутствуют. При расчетах мы не получили доказательств наличия в твердой фазе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, хотя при $\text{pH} > 12,2$ (его равновесия) он должен быть. Отсутствует он потому, что, во-первых, вследствие сравнительно высокой растворимости (1,17 г/л) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при разбавлении весь переходит в раствор и концентрация его ионов в растворе ниже равновесной; и, во-вторых, с концентрированными растворами извести аналитические работы затрудняются из-за процесса карбонатизации. Причем этот процесс идет настолько интенсивно, что наблюдается даже визуально. Поэтому присутствие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в твердой фазе определялось по значению $\text{pH} (\geq 12,2)$, а также расчетом по концентрации его ионов в грунтовом растворе до разбавления водой; количество ионов Ca^{2+} и OH^- , определенное в водной вытяжке, рассчитывалось по отношению к исходному объему воды грунтового раствора на момент затворения смеси за вычетом мертвого запаса $(0,9W_t - K \cdot W_t)$. Исследование характера изменения pH и концентрации ионов Ca^{2+} , CaOH^- в грунтовом растворе подтверждает известный механизм гидратации и растворения CaO [3].

Ионная сила раствора (I) изменяется от 0,002–0,003 до 0,04–0,05. В области образования труднорастворимых веществ она практически не изменяется, но резко начинает расти при образовании в твердой фазе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, т.е. при образовании среднерастворимых веществ. Актив-

ность ионов при этом снижается от 0,97 до 0,87 для одновалентных и от 0,88 до 0,57 для двухвалентных. Важно отметить, что активность двухвалентных ионов снижается более резко. Определение индекса насыщения раствора CO_2 (И) проводилось по методике, разработанной И.Э. Апельциным. При избытке в растворе CO_2 , по сравнению с равновесной концентрацией для CaCO_3 ($\text{И} < 0$), CaCO_3 в растворе отсутствует; если же CO_2 недостаточно ($\text{И} > 0$), то CaCO_3 в твердой фазе имеется. Определение наличия твердой фазы CaCO_3 в растворе через степень насыщения его CO_2 (И) согласуется с расчетами по произведению концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} с учетом их активности, т.е. при $\text{pH} > 8,4$ в растворе всегда присутствует в твердой фазе CaCO_3 .

Определить же качественный состав гидросиликатов (CSH) и гидроалюминатов кальция (CAH) через произведение растворимости их ионов не представляется возможным, так как для этого нужно знать состав анионов ($\text{Si}_n\text{O}_m^-\text{Al}_n\text{O}_m^-$) и уметь количественно определять каждый из этих анионов при их совместном присутствии. Поэтому возможность их образования в системе грунт – известь необходимо анализировать другими методами.

Список литературы

1. Левченко А.В., Марков Л.Н. Изучение механизма взаимодействия переувлажненного грунта с известью // Коллоидный журнал. – Т. XXXII, № 4. – М.: Изд-во АН СССР, 1970.
2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1972.
3. Возбуждая А.Е. Химия почвы. – М.: Высшая школа, 1968.
4. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесие: пер. с англ. – М.: Мир, 1968.
5. Горькова И.М. Физико-химические исследования дисперсных осадочных пород в строительных целях. – М.: Стройиздат, 1975.
6. Клатько В.Н. Основы теории и технологии укрепления грунтов путем синтеза фосфатных и других неорганических вяжущих применительно к строительству и эксплуатации аэродромов, дорог и объектов специального назначения: дис. ... д-ра техн. наук. – Л.: ОЛАГА, 1971.

Получено 28.02.2012