

Клименко В. Г., канд. техн. наук, доц.,  
Павленко В. И., д-р техн. наук, проф.,  
Елистраткин М. Ю., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

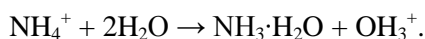
## КОМПЛЕКСНЫЕ АКТИВАТОРЫ ТВЕРДЕНИЯ АНГИДРИТА НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Klimenko3497@yandex.ru

Исследовано совместное влияние добавок  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$  на свойства нерастворимого ангидрита. Обоснован метод подбора и разработан состав двухкомпонентной сульфатной добавки для активации термического  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ , позволяющий получить эффективное ангидритовое вяжущее.

**Ключевые слова:** нерастворимый ангидрит, гипс, активаторы твердения ангидрита, pH, гидратная вода, структура материала, прочность.

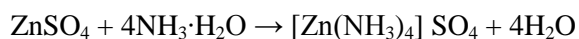
По данным Т.Х. Велтаури [1], лучшими активаторами гидратации и твердения нерастворимого ангидрита ( $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ ) являются соли аммония. Причем, активирующая способность их усиливается в ряду:  $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{NO}_3 < (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Вследствие близости размеров ионов  $\text{NH}_4^+$  ( $r_{\text{NH}_4^+} = 0,143$  нм) и  $\text{K}^+$  ( $r_{\text{K}^+} = 0,133$  нм) соли аммония по свойствам сходны с солями калия. Их отличие проявляется при взаимодействии с водой, поскольку ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$  связываются в гидрат аммиака и возникает кислая среда:



Константа гидролиза ( $K_r$ ) солей аммония не зависит от природы аниона сильной кислоты и равна  $1,58 \cdot 10^{-10}$ . При количестве добавки активатора твердения 2 мас. % ( $C_m = 0,1-0,01\text{M}$ ) величина pH раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  равна 5,4-5,8, что создает благоприятные условия для гидратации  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ . Экспериментально установлено [2], что при величине pH=4,5-5,5 гидратация  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$  протекает наиболее полно. Если в качестве активатора  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$  использовать  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , то в продуктах реакции, кроме гидрата аммиака, образуется  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

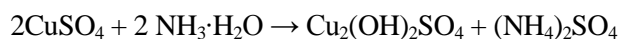
Согласно классификации добавок предложенной В.Б. Ратиновым и Т.Н. Розенберг [3],  $\text{NH}_4\text{OH}$  относится к добавке первого класса, уменьшающей растворимость как гипса, так и  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$  и понижающей скорость растворения  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ . В связи с этим,  $\text{NH}_4\text{OH}$  значительно замедляет процесс гидратации и твердения  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$  [4].

Увеличить концентрацию  $\text{SO}_4^{2-}$  и связать  $\text{NH}_4\text{OH}$  можно введением солей d-элементов, например:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  и др. Катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  обладают повышенной способностью к образованию устойчивых аммиачных комплексных солей.

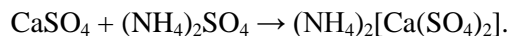


Константы нестойкости ( $K_{\text{нес.}}$ ) аммиакатов этих металлов равны: для  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   $4,0 \cdot 10^{-10}$ , для  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   $2,1 \cdot 10^{-13}$ , для  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   $1,9 \cdot 10^{-9}$ . Устойчивые в водных растворах аммиа-

каты образуют катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ . Такие комплексные соли, как  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , легко разлагаются водой и существуют лишь в твердом состоянии или в растворе с большим избытком  $\text{NH}_3$  и солей аммония. С  $\text{CuSO}_4$  гидрат аммиака может образовывать синезеленый осадок  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ .



Кроме того,  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$  растворяется в насыщенном растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  с образованием комплексной соли:



Данная реакция является качественной на ионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Рабочая гипотеза работы** заключается в том, что связывая катионы  $\text{NH}_4^+$  в устойчивые комплексные ионы, соли  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  будут поставлять в систему дополнительное количество ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . В качестве активатора твердения  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$  в таких системах выступает  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Введение  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в растворы солей  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$  также ослабляет их гидролиз, за счет увеличения концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Все это будет способствовать усилению гидратации  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$  и улучшению физико-механических характеристик материалов на его основе. Кроме того, будет положительно решаться проблема связывания  $\text{NH}_3$ , образующегося при активации  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в щелочной среде.

**Цель работы** – разработка составов эффективных ангидритовых вяжущих на основе термического ангидрита, активированного двухкомпонентными добавками, состоящими из  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и сульфатов d-элементов.

Для подтверждения рабочей гипотезы была исследована активация  $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и комплексными добавками на основе солей  $\text{CuSO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Сульфатные активаторы выбраны потому, что независимо от природы катиона, они обладают лучшей активирующей способностью, чем нитратные, хлоридные и др.

Причин этого, на наш взгляд, две. Во-первых, они содержат одноименный ион с гипсом и тем самым повышают относительное пересыщение твердеющих суспензий и ускоряют образование центров кристаллизации новообразований. Во-вторых, анионы  $SO_4^{2-}$  могут участвовать в реакциях полимеризации благодаря образованию донорно-акцепторных связей. Тем самым, проявляя сходство с соединениями кремния и фосфора и отличие от соединений углерода и азота.

Нерастворимый ангидрит, используемый в работе, получали обжигом природного молотого гипса в муфельной печи при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1

часа. Величина pH его суспензий равна 11,93, а содержание растворимого ангидрита ( $CaSO_4\cdot III$ ) – 7,1 мас. %. В качестве активаторов твердения  $CaSO_4\cdot II$  использовали  $CuSO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$  спецификации х.ч. Перед затворением водой составы вяжущего дополнительно активировали помолотом в вибромельнице в течение 30 с. pH воды затворения, измеренный на pH-метре, равен 7,2, а В/Г – 0.4. Опыты проводились при  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

На первом этапе работы была исследована активация  $CaSO_4\cdot II$  добавками  $(NH_4)_2SO_4$ . Исходные составы вяжущих и их характеристики представлены в табл. 1.

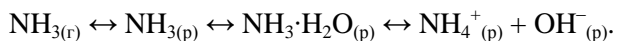
Таблица 1

Характеристики ангидрита, активированного добавками  $(NH_4)_2SO_4$ 

№ п/п	Состав вяжущего, г			Кол-во добавки, %	pH суспензий вяжущего	Кол-во гидратной воды, %	Рсж, МПа 7 сут	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	pH водной вытяжки образцов
	$CaSO_4\cdot II$	$(NH_4)_2SO_4$	$H_2O$						
1.	90	-	36	-	11,93	6,80	19,6	1,517	9,79
2.	89,1	0,9	36	1	10,00	15,51	31,0	1,632	8,40
3.	88,2	1,8	36	2	9,48	19,10	36,7	1,641	7,52
4.	87,3	2,7	36	3	9,25	19,66	23,6	1,681	7,50
5.	85,5	4,5	36	5	8,92	21,34	23,0	1,601	7,50

Из полученных данных следует, что добавки  $(NH_4)_2SO_4$  понижают величину pH суспензий  $CaSO_4\cdot II$  с сильно щелочной (11,93) до слабо щелочной (8,92) среды. Затворение водой  $CaSO_4\cdot II$ , активированного  $(NH_4)_2SO_4$ , сопровождается выделением  $NH_3$ . Причина этого заключается в том, что  $CaSO_4\cdot II$ , полученный термообработкой природного гипса (термический ангидрит), имеет щелочную среду. Величина pH его суспензий, в зависимости от генезиса гипса и количества карбонатных примесей, находится в интервале 10,50–12,20. Щелочная среда создается за счет гидратации карбонатных примесей, содержащихся в гипсе, и поляризации воды продуктами термообработки гипса.

В системе, образованной газообразным аммиаком и водой, существуют следующие равновесия:



Понижение температуры и увеличение кислотности смещает приведенную цепочку равновесий вправо, а увеличении температуры и щелочности – влево.

При оптимальном количестве добавки  $(NH_4)_2SO_4$  (2 мас. %), прочность ангидритового вяжущего достигает 36,7 МПа, а величина pH его суспензий 9,4–9,8. Увеличение количества добавки  $(NH_4)_2SO_4$  больше 2 мас. % приводит к снижению прочности вяжущего и образованию на его поверхности высолов. При меньших количествах добавки идет не полная гидратация  $CaSO_4\cdot II$ , что снижает прочностные показатели вяжущего; проявляется усадка образцов. Количество гидратной воды у проб оптимального

состава вяжущего равно 19,1 %. Прямой зависимости между количеством гидратной воды и прочностью вяжущих не выявлено. Составы № 4 и 5 имеют большее количество воды, а прочность их ниже.

Тоже можно сказать и о влиянии величины pH. Это важный показатель, но действует он не отдельно, а в связи с остальными показателями. Величина pH гипсовых систем не постоянна и изменяется во времени в зависимости от тех процессов, которые протекают в вяжущей композиции. В связи с этим, важно знать какое значение кислотности среды будут иметь как исходные, так и конечные продукты гидратации. Для этого исследованы величины pH водных вытяжек продуктов гидратации ангидритового вяжущего после 7 сут твердения (табл.1). Установлено, что с увеличением количества добавки  $(NH_4)_2SO_4$  до 2 мас.% наблюдается значительное понижение величины pH водных вытяжек ангидритового вяжущего. В интервале количеств добавки 2-5 мас. % величина pH стабилизируется на уровне 7,5. Необходимо отметить, что начальные значения pH водных суспензий  $CaSO_4\cdot II$  с этими количествами добавок находятся на уровне 9,48-8,92.

Таким образом, 2 % - ная добавка  $(NH_4)_2SO_4$  позволяет полностью нейтрализовать щелочную среду вяжущего и получить устойчивую структуру материала.

Для нейтрализации выделяющегося аммиака в оптимальном составе вяжущего (состав № 2) использовали добавки  $CuSO_4$ . Количество добавки  $CuSO_4$  выбрано с таким расчетом, чтобы связать весь выделяющийся аммиак и пони-

зитель величину pH. Был выбран следующий состав вяжущего: 96,5 % CaSO<sub>4</sub>·II + 2 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 % CuSO<sub>4</sub>.

Установлено (табл.2.), что затворение данного состава водой не сопровождается выделением NH<sub>3</sub>. Этому способствует наличие катионов Cu<sup>2+</sup> и слабокислая реакция среды. Величина pH суспензий вяжущего (2 г вяжущего + 25 мл H<sub>2</sub>O) в начальный период твердения равна 6,0, что более благоприятно для гидратации CaSO<sub>4</sub>·II. Несмотря на это, материал на основе такого вяжущего, имеет более низкую прочность (R<sub>сж</sub>. =31 МПа), чем материал на базовом составе № 3. Внешняя поверхность образцов покрыта синими разводами, отсутствующими внутри материала. Снижение прочности можно объяснить увеличением суммарного количества добавки до 3,5 мас.%. CaSO<sub>4</sub>·II, содержащий 3,5

мас. % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, имеет еще более низкую прочность (R<sub>сж</sub>. = 22 МПа).

Полученные результаты еще раз показывают, что количество сульфатной добавки независимо от величины pH является важным параметром при выборе состава вяжущего и в большинстве случаев не должно быть больше 2 мас. %. В подтверждение этого нами исследован состав вяжущего, в котором суммарное количество добавки (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub> не превысило 2 мас.% (состав 2, табл.2). А в самой комплексной добавке на 1 моль CuSO<sub>4</sub> приходилось 2 моль (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что позволяет полностью связать выделяющийся NH<sub>3</sub> в прочный комплекс. Величина pH состава 8,95. Материал, полученный на основе такого состава, имеет прочность на сжатие 34 МПа, что практически соизмеримо с прочностью ангидрита, активированного 2 мас. % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Таблица 2

**Характеристики ангидрита, активированного комплексной добавкой на основе (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>**

№ п/п	Состав вяжущего, г (%)				pH суспензий вяжущего	R <sub>сж</sub> , МПа, 7 сут	ρ, г/см <sup>3</sup>	pH водной вытяжки образцов
	CaSO <sub>4</sub> ·II	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O				
1.	86,85	1,80 (2 %)	1,35(1,5%)	36	6,00	31,0	13,1	8,38
2.	88,20	1,35(1,5%)	0,45 (0,5%)	36	8,95	34,0	12,7	8,25

Об упорядоченности структуры и размерах кристаллов судили по результатам РФА проб (K<sub>g</sub> – показатель совершенства структуры, K<sub>i</sub> – показатель идентичности). K<sub>g</sub> и K<sub>i</sub> продуктов гидратации вяжущего состава № 2 (табл.2) равны соответственно 0,169 и 0,277, что указывает на образование устойчивой мелкокристаллической структуры материала. Для природных гипсов K<sub>g</sub> = 0,42-0,46, а для техногенных – 0,560-0,903 [5–6]. Чем выше K<sub>g</sub>, тем менее совершенна кристаллическая структура и менее устойчиво гипсовое сырье. Величина K<sub>i</sub> зависит от размеров микроблоков структуры гипсового сырья. Для крупнокристаллических гипсов K<sub>i</sub> = 0,612-0,746, для мелкокристаллических гипсов – 0,212-0,488.

Таким образом, предложен метод подбора и разработан состав двухкомпонентной добавки на основе (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>, для активации термического CaSO<sub>4</sub>·II, позволяющий нейтрализовать выделение NH<sub>3</sub>, подавить гидролиз CuSO<sub>4</sub> и получить эффективные ангидритовые вяжущие. Показано, что количество сульфатной добавки, используемое для активации CaSO<sub>4</sub>·II, не зависимо от природы сульфата, не должно быть больше 2 мас. %.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Велтаури Т.Х., Ратинов В.Б. О влиянии добавок на гидратацию ангидрита // Гипсовые материалы и изделия: сб. трудов ВНИИСТРОМ. 1989. № 67 (95). С. 59–66.
2. Клименко В.Г. Гипсоангидритовые вяжущие вещества // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. Белгород. 2011. № 4. С.19–23.
3. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия. М.: Стройиздат. 1974. 328 с.
4. Жвиринайте Я.А. Исследование механизма действия добавок на процессы гидратации и твердения ангидрита: Автореф. дис. канд. техн. наук. Каунас, 1977. 23 с.
5. Лесовик В.С., Чернышева Н.В., Клименко В.Г. Процессы структурообразования гипсо-содержащих композитов с учетом генезиса сырья // Известия вузов. Строительство. 2012. № 4. С. 3–11.
6. Лесовик В.С., Чернышева Н.В. Формирование структуры гипсовых композитов с учетом происхождения сырья // 18. Ibaus. InternationaleBaustofftagung, Weimar, 2012. В.2. – Р. 6–7.