

DOI: 10.12737/article_5a27cb84ae0049.79523605

Клименко В.Г., канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

РОЛЬ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТОВ Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АНГИДРИТОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Klimenko3497@yandex.ru

В работе исследованы условия образования и роль двойных солей на основе сульфатов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ в технологии материалов на основе ангидритовых вяжущих.

Показано, что на образование двойных солей существенное влияние оказывает форма сульфата кальция и внешние параметры. Образуя малорастворимые кристаллогидраты в поровой структуре гипса, двойные соли могут выступать в качестве коагулирующих агентов. Сингенит является эффективным активатором твердения нерастворимого ангидрита. Предложен механизм образования высолов на поверхности гипсовых строительных материалов и методы его устранения.

Ключевые слова: двойные соли, нерастворимый ангидрит, гипс, строительный гипс, сингенит, коктаит, гидроглауберит, глауберит, коагуляция пор, РФА, рН.

Введение. Двойные соли – это сложные вещества, образованные одним кислотным остатком и катионами нескольких металлов. Примерами таких солей могут служить: доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$); алюмо-килиевые квасцы ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$); коктаит ($(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [1]; сингенит ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [2]; соли Туттона общей формулы $\text{Me}_2^I \cdot \text{Me}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3]. Где Me_2^I – Cs^+ ; K^+ ; Na^+ ; NH_4^+ и др. Me^{II} – Cd^{2+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} ; Fe^{2+} ; Zn^{2+} и др. Как правило, двойные соли существуют в твердом виде, а в растворе распадаются на исходные катионы и анионы. Их в основном и получают, выделяя из раствора средних солей. Реже двойные соли образуются при взаимодействии отдельных средних солей. Вероятность образования двойных солей тем больше, чем больше различаются у катионов, входящих в состав исходных солей, отношения электрических зарядов к ионным радиусам. Если прочность связи аниона с одним из катионов значительно больше, чем с другим, можно выделить ацидо-комплексы.

Двойные соли встречаются в различных строительных материалах на основе минеральных вяжущих в том числе гипсовых вяжущих. Литературные сведения о влиянии двойных солей на гипсовые вяжущие не однозначны, а иногда и противоречивы. Так, образованием мелких не срастающихся кристаллов сингенита Даумантас Э.П. объясняет снижение прочности ангидрита, активированного KCl и K_2SO_4 в количествах $> 5-7$ мас. %. Утверждается, что кристаллы сингенита замедляют гидратацию и твердение нерастворимого ангидрита CaSO_4 II [4]. Еще

раньше Мартинайтис М.А. [5] обнаружил двойные соли в промежуточных продуктах гидратации CaSO_4 II в присутствии NaHSO_4 .

Федорчук Ю.М. [6], изучавший активацию фторангидрита K_2SO_4 , указывает, что при взаимодействии сульфатов кальция и калия образуются иглоподобные кристаллы сингенита в 6-8 раз длиннее, чем кристаллы гипса. Кристаллы сингенита служат центрами кристаллизации и осаждения гипса.

В ангидритовых вяжущих согласно теории, предложенной П.П. Будниковым, активация гидратации ангидрита идет через образование двойных солей [7]. Вместе с тем, не до конца выяснена роль двойных солей в формировании структуры гипсовых материалов и ее устойчивости к внешним воздействиям, а также в образовании высолов на строительных материалах.

В связи с этим, как с практической, так и с теоретической стороны, актуальными являются исследования процессов и продуктов взаимодействия в гипсовых системах, содержащих сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов. Чему и посвящена представленная работа.

Цель работы. Определение условий образования двойных солей в системах на основе сульфата кальция и сульфатов калия, натрия, аммония. Выяснение их роли в процессах гидратации и структурообразования материалов на основе ангидритовых вяжущих.

Методология. В работе использован заводской строительный гипс Г-4 (СГ) ОАО «Хабезский Гипсовый Завод», Али-Бердуковского месторождения Карачаево-Черкессии. Физико-механические характеристики гипса: $R_{сж.} = 4-5$ МПа, $R_{изг.} = 2,0 - 2,5$ МПа, сроки схва-

тывания 8–13 мин., величина рН водных суспензий ($V/T=12,5$) равна 7,4. Термический нерастворимый ангидрит получали обжигом природного гипса при температуре 650 °С в течение 3 часов. Величина рН его водных суспензий равна 11,06. Измельчали сырьевые материалы в вибромельнице. Прочностные характеристики материалов определяли на образцах размером 2×2×2 см. Испытания проводились через 7 суток после их заливки в формы, а также после сушки в сушильном шкафу в течение 2 часов при 60 °С. В качестве активаторов твердения ангидрита использовали K_2SO_4 , Na_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ спецификации х.ч.

Для изучения природы и продуктов взаимодействия сульфата кальция с сульфатами щелочных металлов и аммония был применен потенциометрический метод, позволяющий по изменению величины рН суспензий контролировать ход химических реакций. Продукты взаимодействия компонентов идентифицированы с помощью рентгенофазового анализа (РФА).

Основная часть. Для ускорения гидратации $CaSO_4$ II чаще всего используют сульфатные активаторы твердения в количестве, не превышающем 2 мас. %. Щелочные активаторы твердения $CaSO_4$ II используются в несколько больших количествах (известь – 2–5 %, доломит, обожженный при 800–900 °С – 5–8 %, основной доменный шлак – 10–15 %, зола сжигания топлива – 10–20 % [8]). Ввиду небольших количеств добавок, идентификация продуктов, образующихся в гипсовых системах затруднительна. В связи с

этим были проведены исследования гидратации и твердения ангидрита при количествах добавки активатора до 20 %.

Установлено, что сульфаты K^+ ; Na^+ и NH_4^+ по-разному ведут себя в смеси с $CaSO_4$ II (рис. 1). Лучшей активирующей способностью по отношению к термическому $CaSO_4$ II обладают сульфаты K^+ и NH_4^+ . У сульфата Na^+ активирующая способность несколько ниже. Оптимальное количество добавок сульфатов, обеспечивающее наибольшую прочность, составляет 1–2 мас. %. При количествах добавки активатора больше 2 мас. % прочность вяжущих уменьшается более резко для $CaSO_4$ II с добавками сульфата аммония и более плавно для $CaSO_4$ II с добавками сульфатов калия и натрия. Причем, $CaSO_4$ II с добавками сульфата калия при равных условиях имеет наибольшую прочность, что мы связываем с образованием в его структуре сингенита.

Сингенит – это малорастворимая соль. Ее образование используется для извлечения из растворов сульфата калия. Сингония – моноклинная, структура слоистая, обусловленная чередованием слоев из SO_4^{2-} и М-полиэдров со слоями из крупных R – полиэдров. Кристаллы мелкие таблитчатые, иногда расщепленные или иглообразные. Не растворим в этаноле и частично растворим в воде. Твердость 2,5. Согласно ДТА сингенит теряет воду при 265 °С, затем около 450 °С происходит необратимый распад его на K_2SO_4 и $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$, сопровождающийся поглощением тепла. Сингенит образует малорастворимый кристаллогидрат [9].

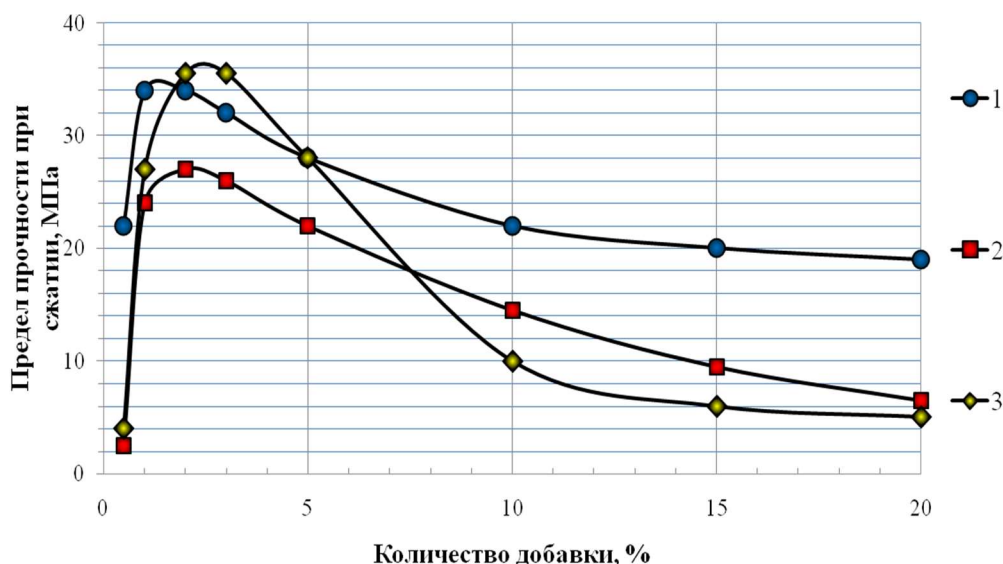


Рис. 1. Активация твердения термического $CaSO_4$ II сульфатами: 1 – K^+ ; 2 – Na^+ ; 3 – NH_4^+

Образцы ангидритового вяжущего, активированного добавками K_2SO_4 в количестве >3–5 %, на своей поверхности не имеют высолов, что мы также связываем с образованием кристал-

логидрата малорастворимой двойной соли сингенита ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$). Данная соль образуется по всему объему образцов, уплотняя их структуру. Образование сингенита отмечено ранее нами при потенциометрических исследованиях

гипсовых систем [10, 11]. Установлено, что пробы ангидрита, активированные Na_2SO_4 , не зависимо от количества добавки, имеют на своей поверхности высолы. Согласно РФА (рис. 2) высолы состоят из $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Гидроглауберит ($\text{Na}_{10}\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в системах на основе гипса и сульфата натрия образуется в незначительных количествах и не влияет на процессы твердения ангидрита. Находясь в свободном виде, ионы сульфата натрия свободно мигрируют по образцу и при сушке выделяются в виде высолов. Глауберит нами не обнаружен.

На образцах термического CaSO_4 II, активированного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, появляются небольшие количества высолов только при количестве добавки > 5 мас. %. Это связано с тем, что сульфат аммония взаимодействует с сульфатом кальция с образованием хорошо растворимой соли – коктаита. Большие добавки сульфата аммония (5-

20 мас. %) приводят к падению pH среды вяжущих и значительному замедлению выделения аммиака. Этому способствует слабокислая реакция среды $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Коктаит образуется в обычных условиях при смешивании гипса с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Процесс образования коктаита протекает при $\text{pH} = 7,6-7,8$. Исходные суспензии гипса и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ имеют pH 10,6 и 5,8 соответственно. В продуктах синтеза содержание гипса минимально. Образование коктаита отмечалось нами ранее при синтезе гипса из CaCl_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Выход гипса по этой реакции уменьшается из-за образования хорошо растворимой двойной соли коктаита. Кристаллы его игольчатые или волокнисто-пластинчатые. Сингония – моноклинная. Спайность отсутствует. Плотность $2,09 \text{ г/см}^3$. Коктаит образует псевдоморфозы по гипсу [9]. Встречается в ассоциации с гипсом, аммониевыми квасцами, масканином.

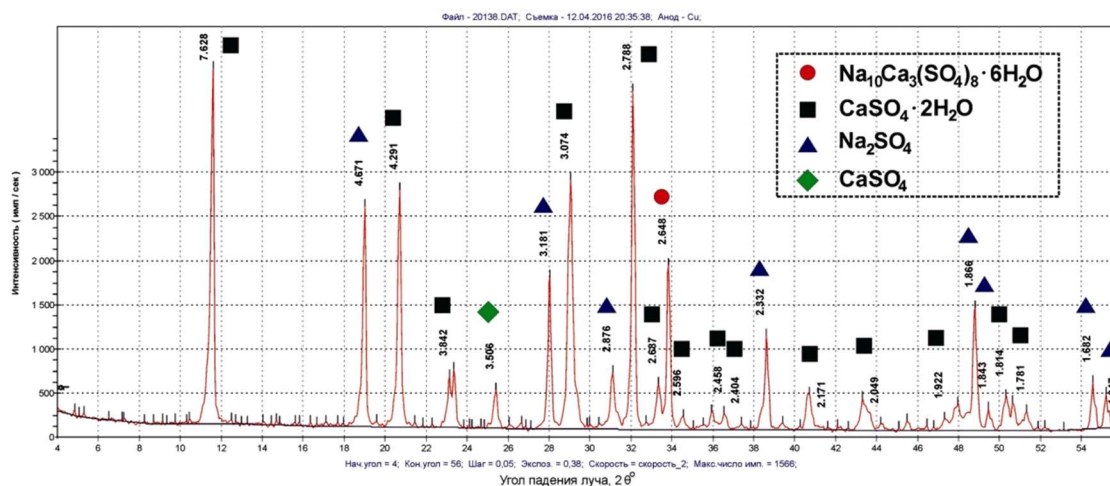


Рис. 2. РФА высолов на образцах ангидрита, активированного Na_2SO_4

В продуктах взаимодействия сульфата кальция и сульфатов K^+ , Na^+ и NH_4^+ установлено образование сингенита ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), коктаита ($(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и гидроглауберита ($\text{Na}_{10}\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). На рентгенограммах (рис. 3) этим соединениям соответствуют рефлексы со следующими межплоскостными расстояниями, Å: для сингенита – 9,509; 5,717; 4,745; 3,164; для коктаита – 9,992; 5,809; 4,968; 3,314; 2,903; для гидроглауберита – 9,213; 5,505; 4,659; 2,931. Кроме того, в продуктах взаимодействия присутствует гипс и не вступившие в реакцию, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; K_2SO_4 ; Na_2SO_4 . Характерно, что в системе на основе сульфатов кальция и аммония количество остаточного гипса незначительно, а количество коктаита максимально. Наоборот, в системах на основе сульфатов кальция и натрия количество гидроглауберита минимально. Анализ рентгенограмм двойных солей показывает, что

они имеют близкие характеристики параметров кристаллических решеток.

Особый интерес представляют системы на основе сульфатов кальция и калия, где образуются значительные количества сингенита. Установлено [10], что не все формы сульфата кальция можно использовать для получения сингенита. Наиболее предпочтительно использование гипса, позволяющего получить сингенит при $22-25 \text{ }^\circ\text{C}$ за $15-20$ мин. В системах на основе нерастворимого ангидрита и K_2SO_4 сингенит образуется через $25-30$ мин. Хуже всего сингенит образуется со строительным гипсом. Строительный гипс в растворах K_2SO_4 гидратируется не полностью, что отмечается на рентгенограммах рефлексами при межплоскостных расстояниях, Å: 6,087; 3,48; 3,039; 2,82.

Влияние фазового состава сульфата кальция на образование сингенита можно объяснить различной растворимостью его фаз. Гипс имеет

наименьшую растворимость, а строительный гипс – наибольшую. В суспензиях строительного гипса концентрация ионов SO_4^{2-} почти в три раза больше, чем в суспензиях гипса, что уменьшает растворимость K_2SO_4 и сингенит образуется хуже.

В суспензиях гипса и $CaSO_4$ из-за невысокой концентрации SO_4^{2-} растворимость K_2SO_4 выше, что способствует образованию сингенита. Согласно потенциометрическим исследованиям,

суспензии, содержащие равные массы гипса и K_2SO_4 , имеют более щелочную реакции среды, чем исходные вещества, что также указывает на химические процессы, протекающие в данных системах. При образовании сингенита жидкая суспензия структурируется и загустевает, значительно теряя подвижность. В других системах такое явление не наблюдается.

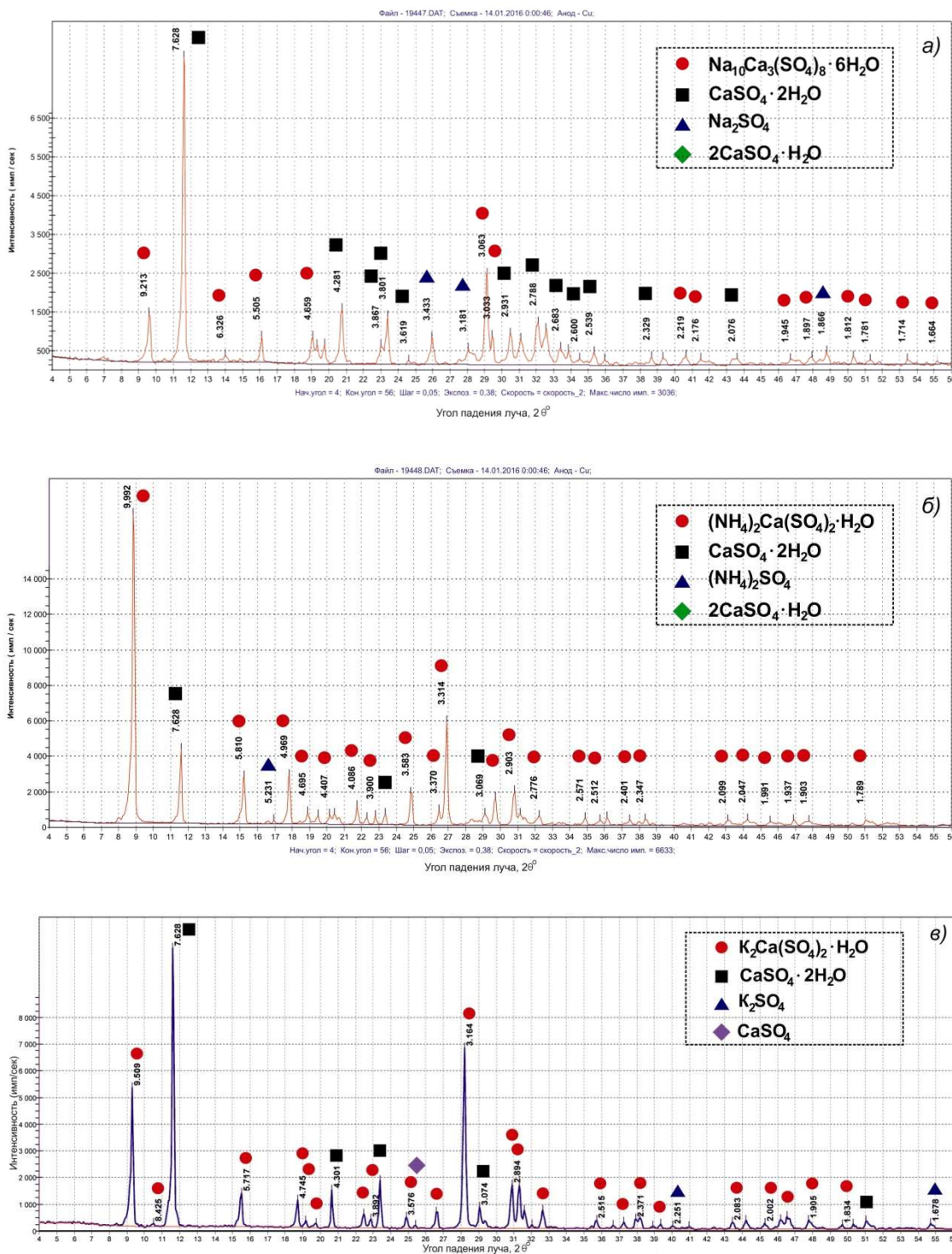


Рис. 3. РФА продуктов взаимодействия сульфата кальция с сульфатами:
 а – Na_2SO_4 ; б – $(NH_4)_2SO_4$; в – K_2SO_4 .

В связи с этим, нами предложен метод упрочнения поверхности гипсовых материалов за счет кольматации его пор сингенимом [12].

Для проверки данного предположения были приготовлены образцы размером 2×2×2 см из строительного гипса Г-5 Хабезского завода, (В/Г=0,55) и термического CaSO₄ II, активированного K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄ (В/Г=0,38). Количество добавки активатора твердения CaSO₄ II 2 мас. %. Образцы твердели в естественных условиях 10 дней. Воздушно-сухие образцы выдерживались в насыщенном растворе K₂SO₄ в течение 2 часов при температуре 36–38 °С. При данной температуре растворимость гипса максимальна. Для повышения ионной силы раствора

дополнительно вводился KCl. Обработанные, таким образом, пробы исследовались после 14 сут. твердения.

Из полученных данных (см. табл.1) следует, что прочность гипсовых образцов на основе строительного гипса, обработанных насыщенным раствором K₂SO₄, увеличивается на 8,5 %, а масса – на 1,74 %. Правда водостойкость образцов несколько снижается. Коэффициент размягчения холостых проб равен 0,48, а обработанных K₂SO₄ – 0,39. Гипсовые образцы, выдержанные в насыщенном растворе K₂SO₄ мыльные на ощупь. При высыхании на их поверхности образуется слой вещества белого цвета. Вещество имеет щелочную реакцию среды.

Таблица 1

Характеристики материалов на основе ангидритового вяжущего и гипса Г-5

№ пробы	Природа добавки	Масса проб, г		Изменение массы, %	Рсж. проб, МПа		Изменение Рсж., %
		холостых	опытных		холостых	опытных	
Сухие образцы							
1	(NH ₄) ₂ SO ₄	14,20	14,68	3,40	29,7	31,7	+6,7
2	K ₂ SO ₄	14,28	14,65	2,59	30,4	32,0	+5,3
3	Na ₂ SO ₄	13,76	14,40	4,65	25,0	25,0	нет
4	K ₂ SO ₄ *	13,25	13,90	4,90	22,0	24,0	+9,0
5	Г-5	11,5	11,7	1,74	18,7	20,3	+8,5
Водонасыщенные образцы							
1	(NH ₄) ₂ SO ₄	15,47	15,47	-	15,8	16,7	+5,7
2	K ₂ SO ₄	15,66	15,73	0,44	18,7	19,1	+2,2
3	Na ₂ SO ₄	15,00	15,23	1,53	11,7	14,5	+24,0
4	K ₂ SO ₄ *	15,13	15,03	0,07	13,2	17,0	+28,8
5	Г-5	13,7	13,8	0,73	9,0	7,9	-12,0

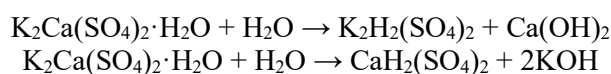
*количество активатора 0,5 %.

Кольматация пор ангидритовых вяжущих зависит от вида активатора твердения и его количества. Большее увеличение массы проб ангидритовых вяжущих по сравнению с образцами на строительном гипсе можно объяснить дополнительной гидратацией ангидрита при обработке его насыщенным раствором сульфата калия. Прочность, как сухих, так и водонасыщенных образцов также увеличивается. Повышается водостойкость гипсовых вяжущих.

Таким образом, K₂SO₄ можно использовать для кольматации пор поверхности гипсовых материалов, улучшая их физико-механические характеристики.

Для проверки влияния сингенима на свойства ангидритовых вяжущих был синтезирован сингеним из гипса спецификации х.ч. и K₂SO₄. Суспензия гипса имела нейтральную среду, а раствор K₂SO₄ – слабокислую с pH 6,15–6,44. Синтез сингенима проводили при 25 °С, а сушку готового продукта – при 60 °С. Перед использованием проба сингенима подвергалась помолу на вибромельнице и активатор вводился в CaSO₄ II

в тонкомолотом виде. Суспензии сингенима имеют слабощелочную реакцию среды с pH = 9,5, что мы связываем с ионизацией воды по одной из ниже приведенных схем:



Образующиеся в результате данных реакций основания будут подавлять гидролиз сульфата кальция и тем самым усиливать его гидратацию. Особенность сингенима, как активатора твердения CaSO₄ II, заключается в том, что его активирующая способность с увеличением количества добавки от 0,5 до 5,0 % изменяется незначительно, находясь на высоком уровне (см. табл. 2).

На наш взгляд это связано с ограниченной растворимостью сингенима. Для активации CaSO₄ II достаточно 1,5 % сингенима. Активирующая способность сингенима выше, чем у чистого K₂SO₄. Так при количестве добавки активатора 1 % прочность на сжатие гипсовых образцов с сингенимом на 15-20 % выше, чем с K₂SO₄.

Таблица 2

Активация AnII сингенимом

№ п/п	Количество добавки сингенима; %	Рсж. 7 сут. МПа	ρ кг/м ³	pH продуктов гидратации	В/Т
1	–	2,6	1434	8,96	0,38
2	0,5	39,6	1808	8,99	0,38
3	1,0	41,6	1746	9,12	0,38
4	2,0	40,9	1816	9,10	0,38
5	3,0	38,9	1805	9,07	0,38
6	5,0	36,3	1740	9,05	0,38
7*	1,0	36,3	1828	-	0,38

* - ангидрит, активированный K₂SO₄ (1 мас. %)

Статья подготовлена в рамках программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.

Выводы. Проведенные исследования показали, что двойные соли играют важную и многогранную роль в технологии гипсовых вяжущих. С одной стороны, они выступают как комплексные активаторы твердения CaSO₄ II, ускоряющие его гидратацию и структурообразующие твердеющие системы. С другой стороны – двойные соли могут выступать как коагулирующий агент поровой структуры, снижающий образование высолов на поверхности гипсовых строительных материалов.

Установлено, что не все двойные соли образуются в обычных условиях. Сингеним и коктаит образуются легче, а глауберит и гидроглауберит – хуже. На образование двойных солей существенное влияние оказывает форма сульфата кальция. Сингеним является эффективным активатором твердения CaSO₄ II, превосходя по этому показателю K₂SO₄. Образуются малорастворимые кристаллогидраты в поровой структуре гипса, двойные соли могут выступать в качестве коагулирующих агентов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бокий Г.Б., Пальчик Н.А., Антипин М.Ю. Генезис и структура коктаита // Труды института геологии и геофизики / Сиб. Отделение АН СССР, 1981. вып. 487. С. 4–8.

2. Позин М.Е. Технология минеральных солей (Удобрений, пестицидов, промышленных солей, оксидов и кислот). М.: Госхимиздат, 1961. С. 111–112.

3. Джесси Рассел. Соли Туттона. Издательство VSD. 2012. 118 с.

4. Даумантас Э.П. Исследование растворимости, гидратации и твердения ангидрита: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Каунас, 1965. 18 с.

5. Мартинайтис М.А. Исследование физико-механических и физико-химических свойств ангидритового цемента на базе кирдонского гипса: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Каунас, 1955. 15 с.

6. Федорчук Ю.М. Разработка способов вовлечения сульфаткальциевых отходов фторородородных производств в круговорот промышленного использования // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2013. № 11-2. С. 151–155.

7. Будников П.П. Гипс, его исследование и применение. М.: Стройиздат, 1950. 374 с.

8. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение). М.: Стройиздат, 1974. 328 с.

9. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Государственное издательство геологической литературы, 1950. 956 с.

10. Клименко В.Г., Гасанов С.К., Мамин С.Н. Влияние фазового состава сульфата кальция на образование сингенима в гипсовых системах // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды: Сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф. Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 24-25 ноября 2015. Ч.3. С. 124–130.

11. Клименко В.Г., Гасанов С.К., Мамин С.Н. Образование двойных солей в гипсовых и гипсостекольных системах // Materiały XI Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania sa nauka I techniki – 2015, Volume 10. Ekologia. Budownictwo I architektura. Chemia I chemiczne technologie. Rolnictwo. Weterynaria: Przemysl. Poland. Nauka I studia. 2015. S. 39–41. (Польша).

12. Клименко В.Г. Коагуляция поверхности гипсовых материалов сингенимом // Современный научный вестник. 2016.Т.7. № 1. С. 84–85.

Информация об авторах

Клименко Василий Григорьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

E-mail: Klimentko3497@yandex.ru.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в октябре 2017 г.

© Клименко В.Г., 2017

Klimentko V.G.

THE ROLE OF Na⁺, K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺ SULFATES-BASED DOUBLE SALTS IN DERIVATION OF ANHYDRITE BINDERS

Conditions of formation and role of double salts based on Na⁺, K⁺, Ca²⁺, NH₄⁺ sulfates in the processing of materials based on anhydrite binders were investigated.

It was shown that the form of calcium sulfate and external parameters significantly influence formation of double salts. Double salts can act as colmatage agents through forming slightly soluble crystalline hydrates in the pore structure of gypsum. Syngenite is an effective curing activator for insoluble anhydrite. A mechanism of bloom formation on the surface of gypsum construction materials and the methods of elimination thereof were proposed.

Keywords: double salts, insoluble anhydrite, gypsum, construction gypsum, syngenite, kocktaite, hydroglauberite, glauberite, pore colmatation, XRF, pH.

Information about the authors

Klimentko Vasily Grigorevich, PhD, Assistant professor.

E-mail: Klimentko3497@yandex.ru

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov.
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in October 2017

© Klimentko V.G., 2017