

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

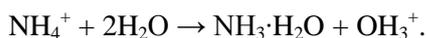
КОМПЛЕКСНЫЕ АКТИВАТОРЫ ТВЕРДЕНИЯ АНГИДРИТА НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Klimenko3497@yandex.ru

Исследовано совместное влияние добавок $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 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.

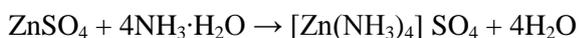
По данным Т.Х. Велтаури [1], лучшими активаторами гидратации и твердения нерастворимого ангидрита ($\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$) являются соли аммония. Причем, активирующая способность их усиливается в ряду: $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{NO}_3 < (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Вследствие близости размеров ионов NH_4^+ ($r_{\text{NH}_4^+} = 0,143$ нм) и K^+ ($r_{\text{K}^+} = 0,133$ нм) соли аммония по свойствам сходны с солями калия. Их отличие проявляется при взаимодействии с водой, поскольку ионы NH_4^+ и 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 H_2SO_4 .

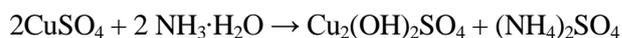
Согласно классификации добавок предложенной В.Б. Ратиновым и Т.Н. Розенберг [3], NH_4OH относится к добавке первого класса, уменьшающей растворимость как гипса, так и $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ и понижающей скорость растворения $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$. В связи с этим, NH_4OH значительно замедляет процесс гидратации и твердения $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ [4].

Увеличить концентрацию SO_4^{2-} и связать NH_4OH можно введением солей d-элементов, например: ZnSO_4 , CuSO_4 , NiSO_4 и др. Катионы Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} обладают повышенной способностью к образованию устойчивых аммиачных комплексных солей.

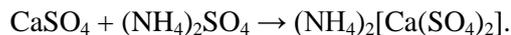


Константы нестойкости ($K_{\text{нес.}}$) аммиакатов этих металлов равны: для $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $4,0 \cdot 10^{-10}$, для $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $2,1 \cdot 10^{-13}$, для $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $1,9 \cdot 10^{-9}$. Устойчивые в водных растворах аммиа-

каты образуют катионы Zn^{2+} , Cu^{2+} , 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 NH_3 и солей аммония. С 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 Ca^{2+} .

Рабочая гипотеза работы заключается в том, что связывая катионы NH_4^+ в устойчивые комплексные ионы, соли ZnSO_4 , CuSO_4 , NiSO_4 будут поставлять в систему дополнительное количество ионов SO_4^{2-} . В качестве активатора твердения $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ в таких системах выступает H_2SO_4 . Введение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в растворы солей ZnSO_4 , CuSO_4 , NiSO_4 также ослабляет их гидролиз, за счет увеличения концентрации ионов H_3O^+ . 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 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 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°C в течение 1

часа. Величина pH его суспензий равна 11,93, а содержание растворимого ангидрита ($\text{CaSO}_4\cdot\text{III}$) – 7,1 мас. %. В качестве активаторов твердения $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ использовали CuSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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°C .

На первом этапе работы была исследована активация $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ добавками $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Исходные составы вяжущих и их характеристики представлены в табл. 1.

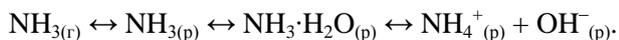
Таблица 1

Характеристики ангидрита, активированного добавками $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

| № п/п | Состав вяжущего, г | | | Кол-во добавки, % | pH суспензий вяжущего | Кол-во гидратной воды, % | Рсж, МПа 7 сут | ρ , г/см ³ | pH водной вытяжки образцов |
|-------|-------------------------------|------------------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------|
| | $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ понижают величину pH суспензий $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ с сильно щелочной (11,93) до слабо щелочной (8,92) среды. Затворение водой $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$, активированного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, сопровождается выделением NH_3 . Причина этого заключается в том, что $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$, 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2 мас. %), прочность ангидритового вяжущего достигает 36,7 МПа, а величина pH его суспензий 9,4–9,8. Увеличение количества добавки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ больше 2 мас. % приводит к снижению прочности вяжущего и образованию на его поверхности высолов. При меньших количествах добавки идет не полная гидратация $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$, 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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 $\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$ с этими количествами добавок находятся на уровне 9,48-8,92.

Таким образом, 2 % - ная добавка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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 % $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$ + 2 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 1,5 % CuSO_4 .

Установлено (табл.2.), что затворение данного состава водой не сопровождается выделением NH_3 . Этому способствует наличие катионов Cu^{2+} и слабокислая реакция среды. Величина pH суспензий вяжущего (2 г вяжущего + 25 мл H_2O) в начальный период твердения равна 6,0, что более благоприятно для гидратации $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$. Несмотря на это, материал на основе такого вяжущего, имеет более низкую прочность ($R_{сж} = 31$ 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.%. $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$, содержащий 3,5

мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, имеет еще более низкую прочность ($R_{сж} = 22$ 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и CuSO_4 не превысило 2 мас.% (состав 2, табл.2). А в самой комплексной добавке на 1 моль CuSO_4 приходилось 2 моль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, что позволяет полностью связать выделяющийся NH_3 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. % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Таблица 2

Характеристики ангидрита, активированного комплексной добавкой на основе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и CuSO_4

| № п/п | Состав вяжущего, г (%) | | | | pH суспензий вяжущего | R _{сж} , МПа, 7 сут | ρ, г/см ³ | pH водной вытяжки образцов |
|-------|---------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------|----------------------------|
| | $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$ | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | CuSO_4 | H_2O | | | | |
| 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_g – показатель совершенства структуры, K_i – показатель идентичности). K_g и K_i 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 $K_g = 0,42-0,46$, а для техногенных – 0,560-0,903 [5–6]. Чем выше K_g , тем менее совершенна кристаллическая структура и менее устойчиво гипсовое сырье. Величина K_i зависит от размеров микроблоков структуры гипсового сырья. Для крупнокристаллических гипсов $K_i = 0,612-0,746$, для мелкокристаллических гипсов – 0,212-0,488.

Таким образом, предложен метод подбора и разработан состав двухкомпонентной добавки на основе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и CuSO_4 , для активации термического $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$, позволяющий нейтрализовать выделение NH_3 , подавить гидролиз CuSO_4 и получить эффективные ангидритовые вяжущие. Показано, что количество сульфатной добавки, используемое для активации $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$, 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.