

Клименко В.Г., канд. техн. наук, доц.,
Павленко В.И., д-р техн. наук, проф.,
Гасанов С.К., аспирант

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГИПСОСТЕКОЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Klimenko3497@yandex.ru

Представленная статья посвящена изучению кислотно-основных равновесий в гипсостекольных системах. С помощью потенциометрического метода анализа получены зависимости изменения величины рН гипсостекольных систем и их исходных компонентов в ранние и поздние сроки твердения, позволяющие прогнозировать составы и свойства композиционных материалов на их основе. Предложены возможные продукты взаимодействия сульфата кальция и компонентов тонкомолотых отходов стеклобоя различного состава.

Ключевые слова: потенциометрия, кинетические кривые рН, нерастворимый ангидрит, гипс, строительный гипс, отходы стеклобоя.

Введение. Основными составляющими компонентами стеклобоя (СТБ) являются силикаты Na^+ ; K^+ ; Ca^{2+} и SiO_2 . Стекло это аморфное вещество, компоненты которого находятся в неустойчивом активном состоянии. Дробление и помол приводят к разрушению его структуры и повышению активности образующихся продуктов. В местах разрушения структуры стекла появляются кислотно-основные центры, способные поляризовать воду. Попадая в воду, составляющие СТБ выщелачиваются, подвергаясь растворению, гидролизу и гидратации. При выщелачивании СТБ сначала в раствор переходят ионы щелочных металлов, а затем Ca^{2+} . Щелочная среда, создаваемая ими, повышает растворимость кремнезема. В нейтральной и кислой среде растворимость аморфного и кристаллического кремнезема минимальна, а в щелочной среде резко возрастает. При этом в щелочной среде при $\text{pH} > 10$ полимеризация кремниевой кислоты практически не происходит. Наиболее энергично полимеризация кремниевой кислоты идет при $\text{pH} = 5 \dots 6$ [1]. Предельно допустимое выщелачивание Na_2O с 1 дм^2 поверхности стекла составляет 0,71...0,76 мг. Поверхность стекла при этом гидроксيليруется с образованием силанольных групп $-\text{Si}-\text{OH}$ [2]. Уже на вторые сутки в суспензиях тонкомолотых СТБ начинает выделяться гидрозо́ль кремниевых кислот. Устойчивость гидрозо́ля кремнезема минимальна при $\text{pH} = 5 \dots 6$. При повышении pH его устойчивость заметно возрастает, достигая максимума при $\text{pH} = 13$. В сильно кислой среде ($\text{pH} = 1 \dots 3$) устойчивость гидрозо́ля кремнезема также максимальна.

Гидрокселированная поверхность продуктов термообработки гипса, являющихся основными компонентами гипсовых вяжущих, обладает амфотерными свойствами. Имея электронодонорные и электроноакцепторные центры,

сульфат кальция может поляризовать воду двояко с образованием ионов H^+ и OH^- , которые в свою очередь оказывают влияние на его растворимость. В интервале $\text{pH} = 3 \dots 6$ сульфат кальция имеет минимальную растворимость. Уменьшение pH до 2 и увеличение до 9 приводит к резкому повышению его растворимости [3]. При этом каждая модификация сульфата кальция имеет свое значение pH , которое не остается постоянным, а изменяется в связи с процессами, протекающими в твердеющих системах.

Таким образом, в водных суспензиях тонкомолотых СТБ щелочная среда ($\text{pH} > 10$) создает благоприятные условия для формирования устойчивого, не подвергающегося полимеризации золя кремниевых кислот с повышенной растворимостью SiO_2 . В гипсовых вяжущих щелочная среда также повышает растворимость сульфата кальция, увеличивая тем самым концентрацию ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в их суспензиях. Преобладающими в гипсостекольных системах являются Льюисовские основные центры, полярирующие воду с отрывом ионов H^+ и выделением в раствор ионов OH^- . В таких условиях возможны реакции между $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и ионами Ca^{2+} ; Na^+ ; K^+ ; SO_4^{2-} с образованием новых соединений.

Анализ состава исходных веществ и имеющихся литературных данных [4,5] позволяет предположить существование следующих продуктов в гипсостекольных системах: гидросиликаты кальция, глауберит, сингенит, коктаит, гидроксиллестадит, трехводный натрийпентакальциевый сульфат (рис. 1).

Ранее нами показано [6], что тонкомолотые натрий-кальциевые отходы стеклобоя ($\text{Na}-\text{СТБ}$) по-разному влияют на физико-механические характеристики гипсовых вяжущих. При этом явно прослеживается зависимость количества

добавки Na-СТБ от вида гипсового вяжущего. В материалах на основе строительного гипса добавки СТБ выступают как замедлители сроков схватывания вяжущих и пластифицирующие добавки, снижающие В/Г. В многофазовых гипсовых вяжущих (МГВ) и ангидритовых вяжущих

добавки Na-СТБ являются активаторами твердения нерастворимого ангидрита ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$). Для управления процессами структурообразования в гипсостекольных системах необходимо прогнозировать процессы, протекающие в этих системах и образующиеся продукты.

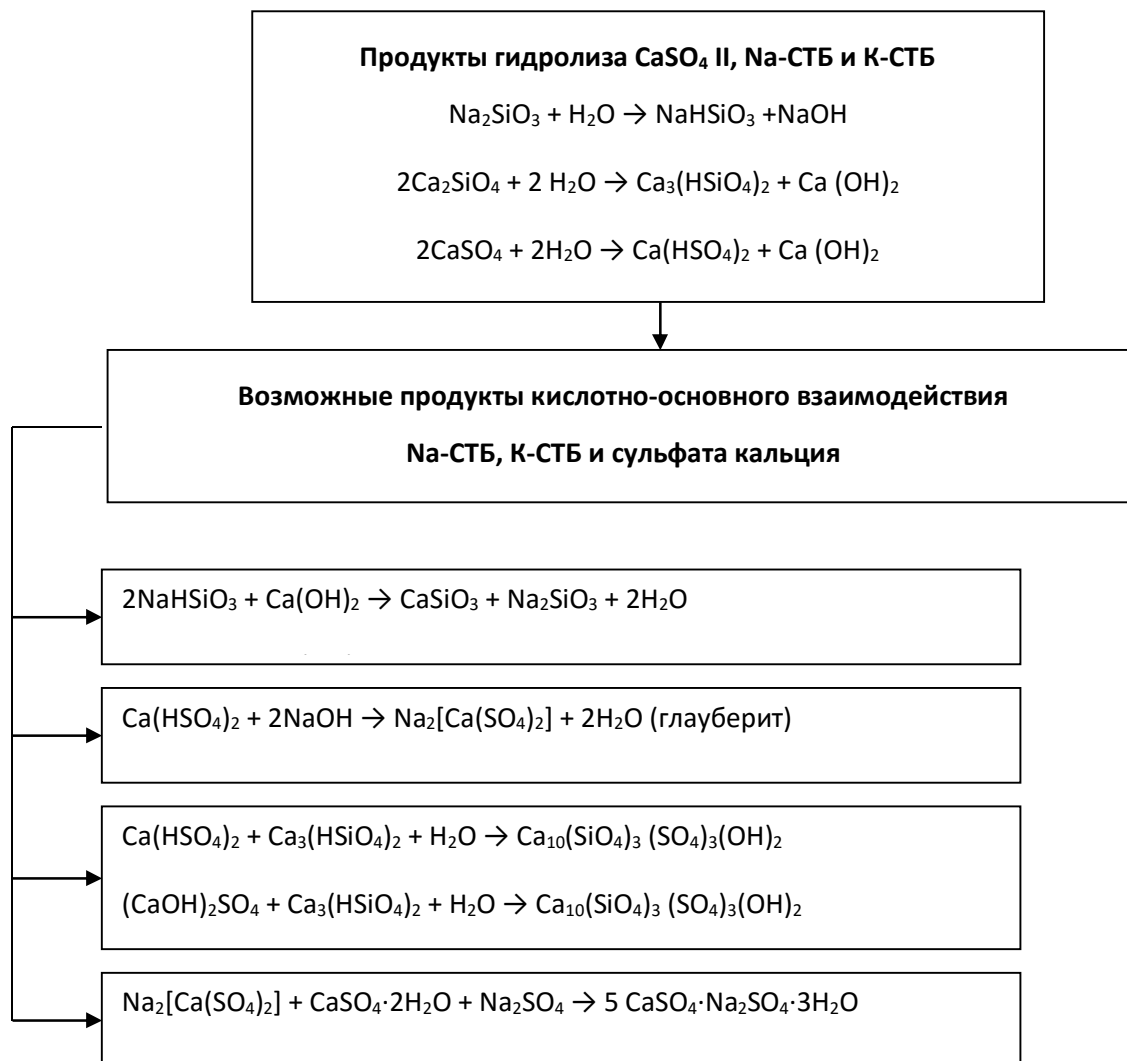


Рис. 1. Возможные продукты кислотно-основных взаимодействий в гипсостекольных системах

Цель работы. Установление возможности применения потенциометрии для изучения процессов и продуктов гидратационного взаимодействия в гипсостекольных системах.

Методология. Количественно процессы, протекающие в гипсостекольных системах, можно охарактеризовать величиной pH их суспензий. В связи с этим нами были исследованы кислотно-основные свойства отдельно Na-СТБ; $\text{CaSO}_4 \text{ II}$; строительного гипса Г-5 ЗАО «Усть-Джегутинский гипсовый комбинат им. Р.А. Джанибекова» ($\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), многофазовых гипсовых вяжущих, кварцевого песка, флинтгов (отходы производства хрусталя), и их смесей с соотношением 1:1. Величина pH водных суспензий (В/Т = 12,5) строительного гипса равна 8,0. Термический $\text{CaSO}_4 \cdot \text{II}$ получали обжимом гипса Баскунчакского месторождения при 650°C в

течение 2 часов в муфельной печи. Величина pH его водных суспензий (В/Т = 12,5) равна 11,45.

Кинетика кислотно-основного взаимодействия изучалась потенциометрическим методом по изменению величины pH суспензий с В/Т = 12,5. Суспензии компонентов исследуемых систем находились в плотно закрывающихся бюксах, хранящихся в эксикаторе над насыщенным раствором NaCl. Такая методика позволяет значительно сократить карбонизацию гипсостекольных систем. Гранулометрический состав материалов и их удельную поверхность изучали согласно ГОСТ 310.2-81 с использованием прибора ПМЦ-500, работающего по принципу воздухопроницаемости уплотненного материала и методом лазерной гранулометрии на установке анализатора частиц «FRITSCH», поз-

воляющим исследовать частицы размером от 0,2 до 600 мкм.

Основная часть. Выщелачивание составляющих Na-СТБ зависит от размера частиц и удельной поверхности ($S_{уд}$). Поэтому в начале работы было исследовано влияние $S_{уд}$ СТБ на величину pH их суспензий. Установлено (рис. 2), что $S_{уд}$ СТБ особенно сильно увеличи-

вается в первые 5 минут помола в вибромельнице. Дальнейший помол изменяет $S_{уд}$ в меньшей степени, что можно объяснить агрегированием частиц СТБ. Через 25 мин помола $S_{уд}$ СТБ составляет 1150...1200 м²/кг. Для сравнения $S_{уд}$ кварцевого песка, подвергнутого помолу в течение такого же времени, больше 2000 м²/кг.

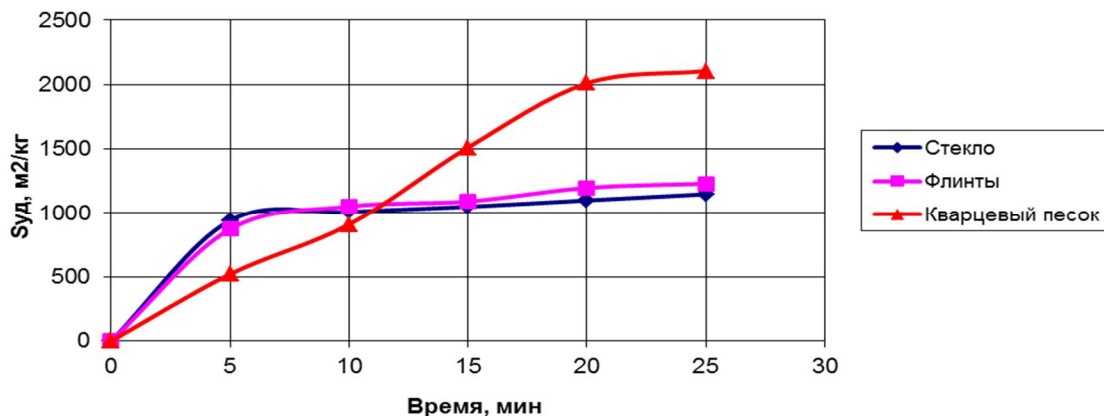


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности от времени помола СТБ и кварцевого песка

$S_{уд}$ СТБ, определенная на приборе ПМЦ-500, больше на 117...263 м²/кг, чем $S_{уд}$ определенная с помощью лазерного гранулометрического анализа. И чем тоньше помол, тем эта разница больше (табл. 1). Наиболее сильно от времени помола зависит доля частиц с размером < 5 мкм. На количество мелкой фракции с размером частиц менее 1 мкм время помола влияет в меньшей степени. Величина pH продуктов помола СТБ (рис. 3), в исследуемом интервале времени помола, изменяется незначительно, находясь в щелочной среде с pH = 11,0...11,5. Выщелачивание и гидролиз составляющих СТБ усиливается с увеличением их $S_{уд}$. Молотые отходы тарного Na-СТБ и флинтсы в начальный момент гидратации имеют щелочную реакцию среды (pH = 11,5), а молотый кварцевый песок слабокислую (pH = 6,5...6,8). Величина pH суспензий молотого кварцевого песка с увеличением $S_{уд}$ несколько увеличивается, стабилизируясь после 1000 м²/кг. Для молотых отходов тарного Na-СТБ и флинтсов стабилизация pH их суспен-

зий также наблюдается при $S_{уд} = 1000$ м²/кг. Увеличение $S_{уд} > 1000$ м²/кг не приводит к существенному изменению величины pH их суспензий. Независимо от вида отходов СТБ максимальная величина pH суспензий составляет 11,5. Таким образом, для получения оптимальной величины pH суспензий, отходы СТБ нужно подвергать помолу до $S_{уд} = 1000...1100$ м²/кг.

Наряду с краткосрочными были проведены длительные кинетические исследования. Установлено, что величина pH тонкомолотых отходов тарного Na-СТБ в течение 22 сут. гидратации снижается с 11,2 до 10,3 не монотонно, а ступенчато, оставаясь в щелочной среде. При этом стабилизация pH наблюдается на 7...11 сут. (pH = 10,66) и 14...22 суток (pH = 10,30) гидратации. Ступенчатое уменьшение pH суспензий Na-СТБ мы связываем с последовательным гидролизом силикатов натрия и кальция, входящих в состав стекла. Эти же интервалы pH отмечены и для суспензий смесей CaSO₄·II и тонкомолотых Na-СТБ.

Таблица 1

Дисперсность Na-СТБ по результатам лазерной гранулометрии

№ п/п	Показатель	Продукты помола Na-СТБ в течение	
		25 мин	5 мин
1.	Среднеобъемный размер частиц, мкм	11,74	10,65
2.	Удельная поверхность, м ² /кг	887,5	743,0
3.	Удельная поверхность по данным ПСХ, м ² /кг	1150	860
4.	Доля частиц с размером, %		
	– менее 1 мкм	40	41
	– менее 5 мкм	68	85
	– менее 10 мкм	99	99

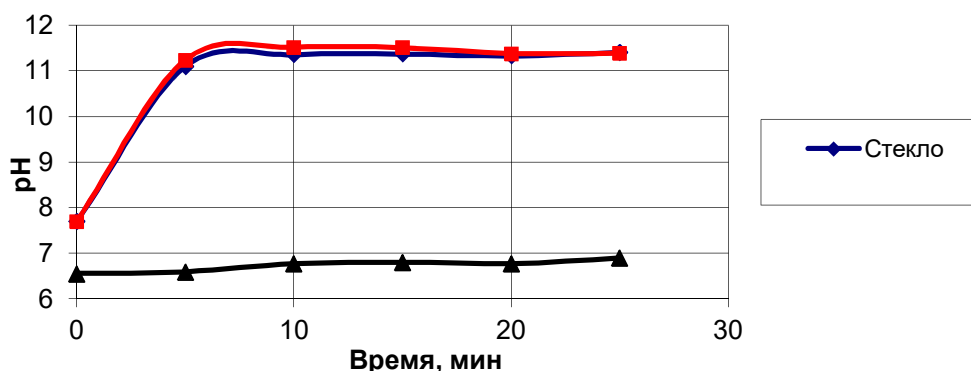


Рис. 3. Зависимость pH от времени помола СТБ и кварцевого песка

Так как гипсовые вяжущие являются быстротвердеющими, то важно знать поведение гипсостекольных систем в ранние сроки твердения и уметь управлять этими процессами.

Потенциометрическими исследованиями показано, что Na-СТБ понижают pH суспензий CaSO₄·II (рис. 4), активируя его твердение и увеличивают pH суспензий строительного гипса, удлинняя его сроки схватывания (рис. 5). Щелоч-

ная среда, создаваемая СТБ, способствует увеличению сроков схватывания строительного гипса, на что указывает анализ зависимостей изменения pH суспензий строительного гипса с добавками СТБ (рис. 5). Так, у бездобавочного строительного гипса конец схватывания наступает через 16 мин., а у вяжущего с добавкой СТБ – через 25 мин.

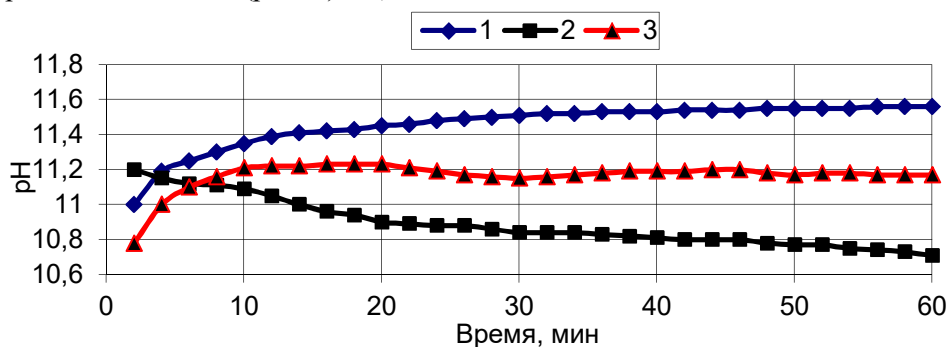


Рис. 4. Кинетика изменения pH суспензий:

1 – CaSO₄·II; 2 – Na-СТБ (15 мин измельчения); 3 – состав (50 % CaSO₄·II + 50 % Na-СТБ)

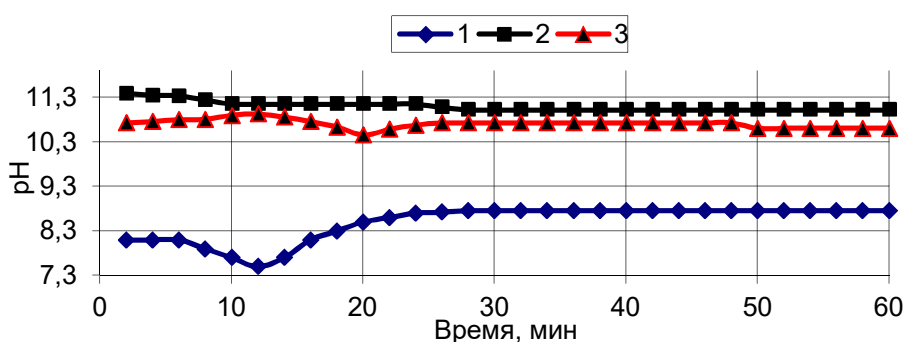


Рис. 5. Кинетика изменения pH суспензий:

1 – строительный гипс Г-5; 2 – Na-СТБ (15 мин измельчения); 3 – состав (50 % строительный гипс Г-5 + 50 % Na-СТБ)

Тонкомолотые отходы тарного Na-СТБ ($S_{уд} = 1181 \text{ м}^2/\text{кг}$), введенные в многофазовые гипсовые вяжущие (МГВ), также снижают pH его суспензий ниже pH исходных веществ. Особенно хорошо это видно после 2 сут. выщелачивания. Так pH суспензий CaSO₄·II через 7 сут. гидратации составляет 11,5; тонкомолотых от-

ходов тарного Na-СТБ – 10,66, а смеси CaSO₄·II и тонкомолотых отходов тарного Na-СТБ – 9,6 [6].

Возможными причинами такого снижения pH могут быть реакции взаимодействия исходных веществ – CaSO₄·II и тонкомолотых Na-СТБ – и продуктов их поляризационного

взаимодействия с водой. Кроме того, возможны реакции компонентов системы с CO_2 атмосферного воздуха и взаимное подавление гидролиза составляющих гипсостекольных композиций. Выяснению данных вопросов будут посвящены последующие работы. Исследования в данном направлении продолжаются.

Понижение pH суспензий сульфата кальция и кремнекислоты Гордашевский П.Ф. связывал с образованием гидросиликатов кальция и серной кислоты [4]. Кроме гидросиликатов кальция, по данным некоторых авторов [5], возможно образование сульфосиликатов кальция.

Выводы. Процессы, протекающие при гидратации и твердении гипсостекольных систем, наглядно и информативно отображаются на кинетических кривых изменения pH. Форма кинетических кривых изменения pH зависит от фазового состава сульфата кальция вида и удельной поверхности стеклобоя. Величина pH суспензий гипсостекольных систем не постоянна и изменяется в связи с теми процессами, которые протекают при их гидратации и структурообразовании.

Показано, что потенциометрия может служить одним из инструментов в изучении кислотно-основных взаимодействий в системах на

основе сульфата кальция и тонкокомолотых отходов стеклобоя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир. Ч. 1. 1982. 416 с.
2. Фролов Ю.Г. Кремниевые кислоты: получение и применение гидрозолей кремнезема. М.: 1979. 342 с.
3. Клименко В.Г. Многофазовые гипсовые вяжущие: монография / Белгор. гос. технол. ун-т. им. В.Г. Шухова, Белгор. инж.-экон. ин-т. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. 198 с.
4. Гордашевский П.Ф., Долгарев А.В. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов. М.: Стройиздат. 1987. 105 с.
5. Строкова В.В., Череватова А.В., Жерновской И.В., Войтович Е.В. Особенности фазообразования в композиционном наноструктурированном гипсовом вяжущем // Строительные материалы. 2012. № 7. С. 9–12.
6. Klimentko V.G., Pavlenko V.I., Gasanov S.K. The Role of pH Medium in Forming Binding Substances on Base of Calcium Sulphate / Middle-East Journal of Scientific Research. 2013. T.17. №8. С. 1169-1175.

Klimentko V.G., Pavlenko V.I., Gasanov S.K.

ASID-ALKALINE INTERACTION IN GYPSUM-GLASS SYSTEMS

The article devotes to researching acid-alkaline balance in gypsum-glass systems. Potentiometric method of analyze lets to received dependents of quantitative changes of pH gypsum-glass system and its initial components at earlier and later periods of hardening gypsum system, this makes it possible to forecast the compound and the property of the composition material. In the article offers the probable products interaction of calcium sulfate and different thin-milled cullet components.

Key words: *potentiometry, pH kinetic curves, insoluble anhydrite, gypsum, gypsum plaster, cullet.*