

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

ВЛИЯНИЕ pH ЖИДКОСТИ ЗАТВОРЕНИЯ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Klimenko3497@yandex.ru

Обобщены и проанализированы данные по влиянию pH жидкости затворения на свойства гипсовых вяжущих.

Показано, что величина pH является одним из наиболее важных критериев, определяющих свойства материалов. Причем прогнозирование физико-механических свойств гипсовых вяжущих самым тесным образом связано с характером изменения кислотности среды при их гидратации и твердении.

Установлено, что pH жидкости затворения по-разному влияет на механическую прочность гипсовых вяжущих. Для высокообжиговых гипсовых вяжущих это влияние более выражено, чем для низкообжиговых. В кислой среде оптимальной является pH жидкости затворения 4,0-6,0, а в щелочной 9,0-10,0.

Ключевые слова: *нерастворимый ангидрит, гипс, строительный гипс, pH, кинетика гидратации сульфата кальция, структура материала, прочность.*

Актуальность работы. Отличительной особенностью современного уровня развития общества является широкое использование композиционных материалов, имеющих целый ряд преимуществ перед обычными материалами. Стройиндустрия в этом плане не является исключением. Обществу требуются эффективные, экологически чистые, комфортные для проживания, эстетически привлекательные материалы и изделия. Материалы на основе гипсовых вяжущих удовлетворяют этим требованиям. Вместе с тем при проектировании и получении таких материалов возникает ряд проблем, связанных с выбором параметров их проектирования и учетом влияния на свойства материалов.

Кислотность среды – один из таких параметров. Она играет важную роль в процессах получения, гидратации, твердения и структурообразования гипсовых вяжущих веществ [1].

Несмотря на то, что изучением влияния pH среды на свойства гипсовых вяжущих занимались многие российские и зарубежные ученые такие как: П.Ф. Гордашевский, В.В. Иващенко, И.Н. Белков, Т.М. Матвеева, В.Б. Петропавловская, Н.В. Fischer, В. Wtorov и др., до конца этот вопрос не выяснен.

Нет единой теории объясняющей влияние pH среды на свойства гипсовых вяжущих, охватывающей весь спектр кислотности среды от кислой до щелочной.

Зачастую противоречивы данные о влиянии pH среды на гидратацию и твердение различных видов гипсовых вяжущих веществ.

Нет объяснения, почему продукты термообработки гипса, в интервале 100...350°C при

гидратации увеличивают значение pH, а высокотемпературные формы – снижают значение pH среды.

Так по данным В.Б. Петропавловской [2], изучавшей прессырованные безобжиговые гипсовые материалы на основе техногенного сырья, щелочная среда по-разному влияет на их прочность. Причем независимо от вида щелочи, максимальную прочность имеют материалы при pH среды равном 8. Большие и меньшие величины pH приводят к снижению прочности гипса.

Известен способ получения ангидритового вяжущего на основе отхода производства плавиковой кислоты, заключающийся в нейтрализации отхода карбонатсодержащим сырьем с последующей механохимической активацией смеси до значений pH=10-12 и удельной поверхности 500-600 м²/кг. В качестве активатора предлагаются Na₂SiO₃ (3%) и CaO (10-20%) [4].

Обширные работы по исследованию влияния pH среды и сульфатных активаторов на ангидритовые вяжущие выполнены Фишером Х.-Б. [5-7]. Величину pH он считает одним из важных критериев, определяющих свойства материала. Для природного ангидрита установлено, что максимальные значения прочности и степени гидратации достигаются при кислом характере среды (pH=4,5-7,0). Наибольшему снижению водородного показателя ангидритового теста способствуют добавки CuSO₄, FeSO₄·7H₂O, KAl(SO₄)₂·12 H₂O.

Оптимальным интервалом процесса гидратации отмытого фосфополугидрата сульфата кальция является pH=5-6 [8]. При нейтрализации кислых примесей портландцементом этот

интервал рН несколько расширяется и составляет 4-8.

Рабочая гипотеза работы

Суспензии продуктов термообработки гипса имеют различное значение рН, величина которого зависит от генезиса гипса, температуры и времени его термообработки, природы и количества примесей. Высокотемпературные модификации сульфата кальция ($>650^{\circ}\text{C}$) имеют щелочную реакцию среды, а низкотемпературные ($<350^{\circ}\text{C}$) – слабокислую или нейтральную среду. Причем, низкотемпературные фазы техногенных гипсов имеют, более кислую среду, чем природные гипсы, а высокотемпературные фазы, наоборот, более щелочную среду. Водные суспензии ангидрита, полученного термообработкой природных гипсов имеют рН=11,8-12,2, а техногенного гипса – нейтральную.

Величина рН суспензий продуктов термообработки гипса не постоянна и изменяется в связи с теми процессами, которые протекают при гидратации и структурообразовании сульфата кальция. Глубина этого изменения зависит от фазового состава сульфата кальция.

Учитывая вышесказанное можно констатировать, что величина рН суспензий сульфата кальция является важным параметром, который необходимо учитывать при проектировании составов гипсовых вяжущих веществ. Кислая, щелочная и нейтральная среда должны по-разному влиять на продукты термообработки гипса и в каждом случае есть свои оптимальные значения рН жидкости затворения. Доказательству этого утверждения и посвящена представленная работа.

Цель работы. Установление закономерностей влияния рН среды на свойства различных гипсовых вяжущих, которые позволят прогнозировать свойства композиционных гипсосодержащих материалов и проектировать их составы.

Материалы и методика исследования. В качестве исходного сырья в работе использован природный гипс, строительный гипс Г-5 ЗАО «Минерал Кнауф» (Астраханская область) и гипс марки х.ч.

Природное гипсовое сырье предварительно подвергали помолу до полного прохождения через сито с размером ячеек 0,315 мм. Высокотемпературные модификации сульфата кальция получали обжигом гипса в керамических чашках в муфельной печи при 650°C в течение 1 часа, а низкотемпературные модификации – изотермической термообработкой гипса в сушильном шкафу. Во всех опытах масса проб гипса оставалась постоянной. Контроль температуры проводили непосредственно в объеме материала ртутным термометром до 200°C и с помощью

термопары при температуре выше 300°C .

Величина рН суспензий нерастворимого ангидрита ($\text{CaSO}_4\cdot\text{II}$) равна 11,93, а содержание растворимого ангидрита ($\text{CaSO}_4\cdot\text{III}$) – 7,1 мас. %.

Для определения рН и рСа использовали рН-метр милливольтметр рН-121 и иономер ЭВ-74. В качестве измерительных электродов выбраны: кальций селективный мембранный электрод марки ЭМ-Са-01 и стеклянный электрод марки ЭСЛ-63-07. Суспензии вяжущих ($\text{В/Г}=12,5$) готовили на кипяченой дистиллированной воде с рН=7. Составы дополнительно активировали помолом в вибромельнице. Для создания кислой среды в гипсовые суспензии добавляли H_2SO_4 , а щелочной – NH_4OH .

Обсуждение результатов. Прогнозирование физико-механических свойств гипсовых вяжущих самым тесным образом связано с характером изменения кислотности среды при их гидратации и твердении.

Изменение кислотности среды во времени зависит от многих факторов в том числе: от генезиса исходного гипсового сырья, природы и количества примесей, параметров термообработки и др. факторов. Ранее нами выделены три группы кинетических зависимостей гидратации продуктов термообработки гипса [3].

Первую группу составляют кривые продуктов термообработки гипса в интервале $100\ldots355^{\circ}\text{C}$. Для них характерно наличие максимумов и минимумов и подъем величины рН со слабо кислой и нейтральной области в слабо щелочную область.

Вторую группу составляют кривые продуктов термообработки гипса в интервале $500\ldots550^{\circ}\text{C}$. У этих кривых величина рН переходит из слабощелочной области в нейтральную. Особо необходимо выделить продукты термообработки гипса при 450°C , для которых кинетическая кривая практически не изменяется и находится в области рН = 7.

Третью группу составляют кривые продуктов термообработки гипса при температурах $>600^{\circ}\text{C}$. Эти кривые изменяются с течением времени незначительно и находятся в щелочной области рН.

рН продуктов термообработки гипса, имеющих сильнокислую среду ($\text{pH}<4$) со временем изменяется незначительно, оставаясь в кислой среде. Продукты термообработки гипса, имеющие $4<\text{pH}<7$, при гидратации стремятся к нейтральной среде (рис 1).

Так как высокотемпературные модификации гипса имеют щелочную реакцию среды, и она со временем изменяется незначительно, то введение в систему щелочных компонентов будет повышать рН среды. Щелочная среда или не

влияет на скорость реакции растворения $\text{CaSO}_4 \text{ II}$ или ее понижает. Растворимость гипса и $\text{CaSO}_4 \text{ II}$ в растворах щелочей также понижает-

ся. Это приводит к замедлению гидратации $\text{CaSO}_4 \text{ II}$ и снижению прочности вяжущих на его основе (рис. 2).

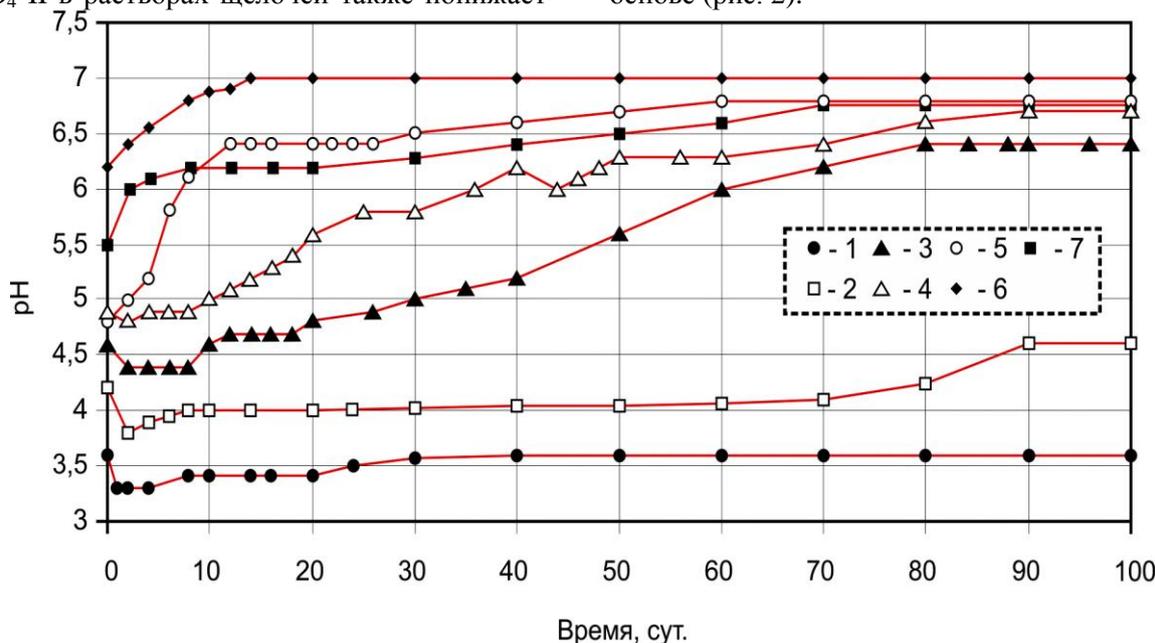


Рис. 1. Кинетика гидратации различных форм сульфата кальция, полученных термообработкой гипса марки х.ч. при температуре, °С:
1 – 353; 2 – 260; 3 – 226; 4 – 212; 5 – 182; 6 – 122; 7 – 118

Кислые компоненты, понижая величину pH, увеличивают скорость растворения $\text{CaSO}_4 \text{ II}$, ускоряют его гидратацию, что приводит к росту прочности вяжущих. Данные, представленные на рис. 2, получены при активации термического $\text{CaSO}_4 \text{ II}$ серной кислотой и сульфатными до-

бавками. Причина такого поведения $\text{CaSO}_4 \text{ II}$ объясняется амфотерными свойствами его поверхности, на которой располагаются как электронодонорные, так и электроноакцепторные центры.

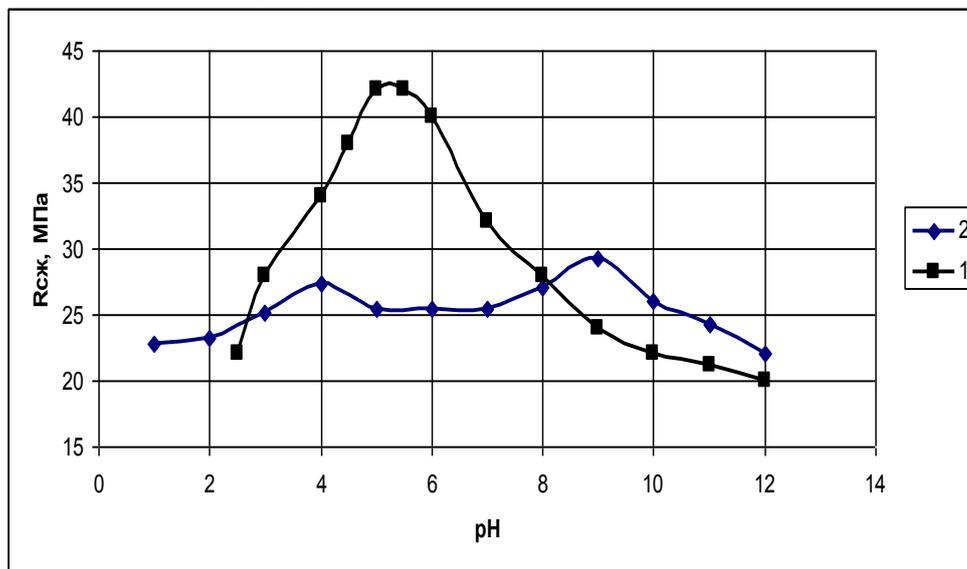


Рис. 2. Влияние pH жидкости затворения на прочность гипсовых вяжущих:
1 – ангидритовые вяжущие, 2 – строительный гипс Г-5 ЗАО «Минерал Кнауф»

В кислой среде, за счет образования хорошо растворимых кислых солей, растворимость и скорость растворения сульфата кальция увеличивается значительно больше, чем в щелочной. Щелочная среда способствует образованию основных солей сульфата кальция, имеющих

меньшую скорость растворения и растворимость. По этой причине для активации $\text{CaSO}_4 \text{ II}$ предпочтительнее использовать кислые сульфатные добавки.

Кроме того, так как $\text{CaSO}_4 \text{ II}$ гидратируется в основном через раствор, то влияние pH среды

для него более значимо, чем для полугидрата сульфата кальция, гидратирующегося преимущественно твердофазно.

Низкотемпературные модификации сульфата кальция имеют слабокислую или слабощелочную среду. Во время гидратации величина рН их суспензий увеличивается на 1-2 единицы, смещаясь в щелочную область. В этом случае влияние кислых и щелочных компонентов на вяжущую систему будет иным. Кислые компоненты усиливают гидролиз сульфата кальция и ухудшают его гидратацию, а щелочные, наоборот, замедляют гидролиз и усиливают гидрата-

цию сульфата кальция. Сильнокислая среда ($\text{pH} < 4$) способствует дегидратации гипса и разрушению структуры материала.

Форма кинетических кривых строительного гипса зависит от активности воды затворения и наличия примесей в гипсе (рис. 3). При начальной величине рН суспензий меньше 5 эффекты на потенциометрических кривых сглаживаются. Наиболее информативны кинетические кривые при начальной величине рН гипсовых суспензий 6–9. Щелочная среда суспензий строительного гипса указывает на присутствие карбонатных примесей в исходном сырье.

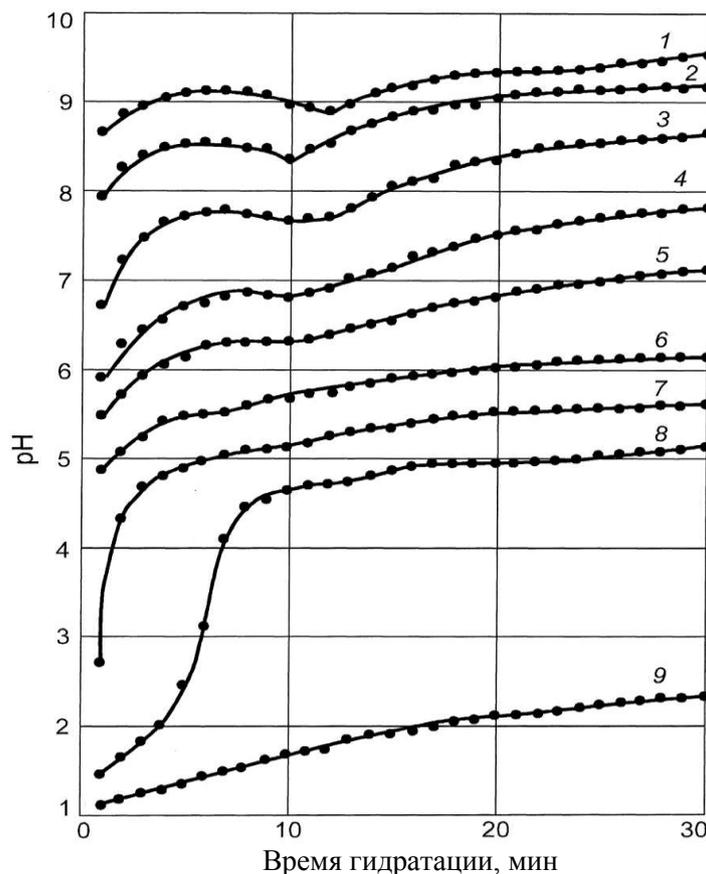


Рис. 3. Влияние величины рН жидкости затворения на кинетику гидратации строительного гипса:

1 – 7,0; 2 – 4,0; 3 – 3,0; 4 – 2,56; 5 – 2,25; 6 – 2,0; 7 – 1,52; 8 – 1,25; 9 – 1,0

В интервале рН 2–5 форма кривых экспоненциальная. Наличие примесей в исходном гипсовом сырье приводит к изменению рН гидратирующихся систем и нарушает процесс их твердения. А это в свою очередь влияет на физико-механические характеристики материалов на их основе.

Согласно полученным данным механическая прочность на сжатие строительного гипса (рис. 2) и его растворимость (рис. 4) зависят от рН жидкости затворения.

В интервале рН от 2,5 до 6 строительный гипс имеет минимальную активность ионов

Ca^{2+} . Уменьшение рН до 2 и увеличение до 9 приводит к резкому повышению активности ионов Ca^{2+} .

Участку рН с минимальной активностью ионов кальция соответствует повышенная прочность вяжущих.

Изменение прочности строительного гипса в зависимости от рН жидкости затворения подтверждает преимущественно твердофазный механизм его гидратации. Влияние рН жидкости затворения для него менее значимо, что наглядно видно из представленных данных (рис. 2).

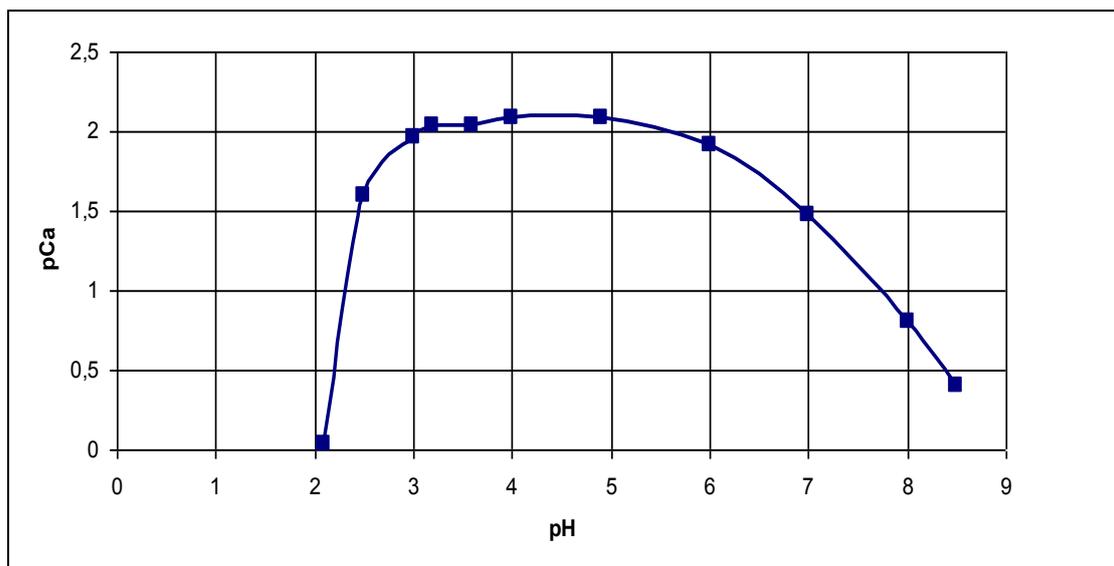


Рис. 4. Зависимость активности строительного гипса от pH жидкости затворения

Выводы. Исследования, проведенные нами на различных гипсовых вяжущих, показывают, что механическая прочность зависит от активности воды затворения и вида вяжущего. Причем эта зависимость имеет явно выраженные экстремумы. В кислой среде оптимальной является pH жидкости затворения 4,0-6,0, а в щелочной 9,0-10,0. Резкое падение прочности наблюдается при величине pH воды затворения меньше 3 и больше 11. Прочность вяжущих, затворенных кислыми растворами выше, чем прочность вяжущих, затворенных щелочными растворами.

Для интенсификации процесса твердения ангидрита наиболее целесообразно использовать добавки, ускоряющие процесс растворения ангидрита (кислые сульфатные добавки), но незначительно влияющие на растворимость гипса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Klimenko 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. Т. 17. № 8. С. 1169–1175.

2. Петропавловская В.Б., Кедрова Н.Г., Новиченкова Т.Б. Каустифицированные прессованные безобжиговые гипсовые материалы на

основе техногенного сырья // Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий: IV Всеросс. семинар по гипсу с международным участием. М.: Алвиан, 2008. С. 41–47.

3. Клименко В.Г. Многофазовые гипсовые вяжущие. Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. 198с.

4. Галкина Д.К. Разработка способа получения ангидритового вяжущего из отходов производства плавиковой кислоты // Вестник ВКГТУ им. Д. Серикбаева. 2010. № 4(49). С.136–142.

5. Фишер, Х.-Б., Второв Б.Б. Влияние активаторов твердения на свойства природного ангидрита // II Международное совещание по химии и технологии цемента, 4–8 декабря 2000 г., РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: Том. 2. С. 53–61.

6. Wtorov B.; Fischer H.-B.; Stark J. Zur Anregung vor Naturanhydrit // 14 Ibausil, Tagungsband 1. Weimar. 2000. pp. 1069–1082.

7. Fischer, H.-B., Gatliemann B., Hill M. Möglichkeiten der Darstellung des Gipskristallhabitus. roiss. Z. Bauhaus - Univ. Weimar. 1996. № 42, 4, 5. pp. 101 – 106.

8. Белков И.Н., Матвеева Т.М., Клыкova Л.Я. Об условиях гидратации фосфополугидрата // Гипсовые материалы и изделия: сб. трудов ВНИИСТРОМ. 1989. № 67 (95). С. 74–80.