

ЗАМЕДЛЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ КАЛЬЦИЕВЫХ ВЯЖУЩИХ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н. И. Лукьянова, В. М. Никольский

Тверской государственной университет
Кафедра неорганической и аналитической химии

Кальциевые вяжущие (гипс, известь) относятся к быстро гасящимся воздушным вяжущим веществам. Очень перспективными для применения в качестве регуляторов времени схватывания кальциевых вяжущих являются комплексоны, содержащие в качестве кислотных заместителей при донорных атомах азота фрагменты янтарной кислоты. Предлагаемая технология позволяет более чем на порядок увеличить сроки «схватывания» кальциевых вяжущих, обеспечить надежную и тонкую регулировку этих сроков и при этом является экологически безопасной.

Ключевые слова: комплексоны, производные янтарной кислоты, вяжущие вещества, гипс, добавки, бетон.

Главными задачами по развитию промышленности являются снижение удельных затрат сырья, материалов и топлива, лучшее использование производственных мощностей, всемерная интенсификация технологических процессов, улучшение качества всех видов продукции и изделий.

Особую остроту эти задачи приобретают в промышленности строительных материалов и строительной индустрии. В решении этих вопросов все большее значение приобретает химизация производства тяжелых и легких бетонов, газосиликатных и других видов строительных материалов.

В настоящее время активно идет поиск добавок для строительных материалов, которые влияли бы на физико-химические свойства: прочность, влагостойкость, морозостойкость, время схватывания и др. Так, например, для замедления процесса гидратации быстрогасящейся извести основным регулятором газовыделения и структурообразования является портландцемент. Для улучшения технологических характеристик такой извести в некоторых случаях используют жидкое стекло или двуводный гипс. Недостатками этих замедлителей является то, что они сдерживают процесс гидратации только в начальный период гашения, что в итоге снижает их эффективность и физико-химические свойства бетона [1].

Сегодня нет надежного и стабильного по составу регулятора гидратации вяжущих, т. к. обычно применяются регуляторы, имеющие

переменный состав (а это значит, вещества, непредсказуемые по свойствам): сульфитно-спиртовая барда, надсмольные воды коксохимического производства [2], отходы винилирования этиленгликоля [3]. Мы же ставим своей задачей разработку строго индивидуальных по составу, применяемых в микроколичествах, стабильных по свойствам замедления процессов гидратации вяжущих, демонстрирующих линейную зависимость времени схватывания вяжущих от микроколичеств добавки. Кроме того, предлагаемые нами регуляторы времени схватывания вяжущих обеспечивают не только высокую технологичность их применения, но и их присутствие увеличивает пластическую прочность изделий при сохранении экологической безопасности.

Очень перспективными для применения в качестве регуляторов времени схватывания кальциевых вяжущих являются комплексоны, содержащие в качестве кислотных заместителей при донорных атомах азота фрагменты янтарной кислоты. Простейшими представителями этого типа комплексонов, производных янтарной кислоты (КПЯК), являются этилендиаминдиантарная кислота (ЭДДЯК) и иминодиантарная кислота (ИДЯК). Попадая в окружающую среду, они могут усваиваться и перерабатываться ею с образованием аминокислот, не накапливаясь и не загрязняя природу.

По предлагаемой технологии замедление сроков схватывания вяжущих возрастает до 17 раз по сравнению с распространенным применением мелассы, которая замедляет только в 4 раза [4].

Объекты и методы исследования

Для проведения запланированных исследований были выбраны три различные марки гипсовых вяжущих по ГОСТу 125-79 Г-4, Г-5, Г-6 со сроками окончания твердения 10, 20 и 26 мин соответственно.

В качестве добавки применялись водорастворимые комплексоны щелочных металлов. Количество добавки варьировалось от 0.005 до 0.1% от массы гипса.

Приготовление гипсового теста производилось в соответствии с ГОСТом – путем смешивания, гипсового вяжущего с раствором затворения в соотношении 100:60 по массе. Время схватывания определяли на приборе Вика (тип ОГЦ-1).

Растворы затворения готовили таким образом, чтобы в них содержался экологически безопасный комплексон последовательно 0.005; 0.01; 0.03; 0.05; 0.06; и 0.1% от массы гипса.

Исходным являлся 0.56 М раствор, содержащий 103.6 г комплексона в 1000 мл раствора.

Для проведения опытов готовился $1.12 \cdot 10^{-2}$ М раствор соли комплексона (содержащий 2.072 г действующего вещества в 1000 мл

раствора) путем разбавления в 1000 мл колбе 20 мл исходного раствора. Составы рабочих растворов затворения объемом 120 мл для каждого опыта готовились согласно табл. 1.

Таблица 1

№ раствора затворения	Количество воды, мл	Добавка комплексона, мл
1	115	5
2	110	10
3	90	30
4	70	50
5	60	60
6	20	100

После смешивания 200 г гипса с 120 мл раствора затворения включали секундомер для определения времени схватывания гипсового теста.

Для контрольных образцов смешивали 120 мл воды с 200 г гипса без добавления комплексона.

Экспериментальная часть

По механизму действия все добавки можно разделить на пять классов:

I – сильные, слабые электролиты и неэлектролиты, изменяющие растворимость полугидрата и гипса и не образующие на них труднорастворимых пленок;

II – вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации;

III – поверхностно-активные соединения, способные к адсорбции на полугидрате и гипсе, а также уменьшающие скорость образования зародышей кристаллизации;

IV – соединения, образующие с полугидратом и гипсом труднорастворимые фазовые пленки;

V – комбинированные добавки, обладающие одновременно несколькими перечисленными свойствами.

Исследуемые добавки экологически безопасных комплексонов по приведенной классификации можно отнести к V классу добавок, так как, являясь электролитом и проявляя свойства поверхностно-активных соединений, они оказывают комплексное воздействие на процесс схватывания гипсового теста.

Растворимость полугидрата при 20°C составляет 0.885 г CaSO₄/100 г воды, а растворимость дигидрата при этой же температуре всего 0.204 г CaSO₄/100 г воды. Поэтому водный раствор полугидрата сильно пересыщен по отношению к дигидрату и последний выпадает из

раствора в виде кристаллов. Таким образом, гидратация гипсового вяжущего представляет собой непрерывный процесс растворения полугидрата и выкристаллизовывания из раствора дигидрата. По мере роста кристаллов гипса и их переплетения формируется пол и кристаллическая структура затвердевшего гипса. Процесс формирования структуры, отличающийся различными размерами, формой кристаллов, а также характером их срастания, можно разделить на три стадии.

В течение индукционного периода (первая стадия), который продолжается до начала твердения, образуются не связанные друг с другом зародыши дигидрата. Консистенция гипсовой смеси остается жидкой. На этой стадии добавка комплексона уменьшает скорость образования зародышей кристаллов.

Рост кристаллов в гипсовом тесте начинается лишь после того, как появится достаточно большое количество зародышей дигидрата. В это время отдельные кристаллы срастаются между собой неидеально (с зазорами), на этом этапе объем смеси в период роста кристаллов увеличивается (вторая стадия). Одновременно происходит формирование трехмерной решетки из кристаллов дигидрата и твердение гипсовой смеси. На этой стадии комплексон замедляет скорость роста кристаллов.

На третьей стадии в затвердевшем, но еще влажном гипсе обычно протекают процессы перекристаллизации, связанные с растворением части дигидрата в жидких межкристаллических контактах. Следствием уменьшения количества межкристаллических контактов и связанного с этим увеличения количества кристаллов является уменьшение степени их срастания, что приводит к разрыхлению структуры и необратимому снижению прочности на 20–30%. Добавка комплексонов на третьей стадии замедляет процесс рекристаллизации, что в итоге позволяет сохранить более плотную упаковку кристаллов и, как следствие, более высокую механическую прочность.

Результаты и их обсуждение

Об эффективности добавки даже микроколичеств ИДЯК свидетельствуют данные исследования, которые сведены в табл. 2.

Из этой таблицы следует, что при добавлении уже 0.06 мас. % ИДЯК сроки схватывания увеличиваются более чем в 15 раз. Так, для гипса марки Г-6 время окончания схватывания увеличивается с 26 мин до 7 ч, т.е. практически достигает продолжительности рабочей смены на производстве. Это позволяет высокопроизводительному оборудованию по производству гипсовых изделий работать всю смену на одном замесе.

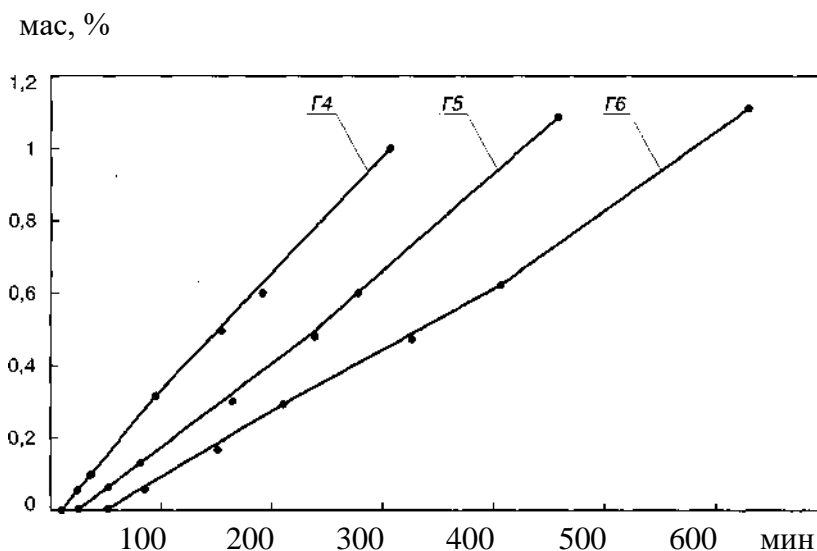
Таблица 2

№ п/п	Марка гипсового вяжущего	Количество комплексона, мас. %	Время окончания схватывания, мин	Прочность при сжатии, МПа
1	Г-4	0.005	26	14.2
	Г-5	0.005	42	22
	Г-6	0.005	56	25.2
2	Г-4	0.01	43	14.7
	Г-5	0.01	64	22.8
	Г-6	0.01	140	26.2
3	Г-4	0.03	100	16.3
	Г-5	0.03	148	24.4
	Г-6	0.03	201	28.5
4	Г-4	0.05	162	18.1
	Г-5	0.05	236	25.2
	Г-6	0.05	329	30.6
5	Г-4	0.06	196	19.5
	Г-5	0.06	275	25.6
	Г-6	0.06	393	33
6	Г-4	0.1	317	18.6
	Г-5	0.1	446	25.8
	Г-6	0.1	636	32.6
Конт роль ный	Г-4		10.5	13.8
	Г-5		19.3	19.6
	Г-6		26	23

Результаты испытания гипсовых образцов – балочек 40x40x160 мм – также представлены в табл. 2. Они свидетельствуют о том, что добавка комплексона позволяет сдерживать процесс перекристаллизации гипсовой массы и этим сохранить физико-механические характеристики на более высоком уровне, чем в контрольных образцах.

Приведенный график зависимости времени схватывания гипса от количества введенного комплексона показывает, что в пределах исследованных концентраций применяемых замедляющих добавок для гипсовых вяжущих установлена линейная зависимость времени схватывания от количества введенного комплексона.

Это позволяет по калибровочному графику корректировать технологическое время переработки гипсового теста в сторону удлинения (если время пребывания теста в литейной машине достаточно большое) или в сторону сокращения (если производственные площади не позволяют длительного выдерживания отлитых изделий до схватывания гипсового теста).



Зависимость времени схватывания гипса марки Г-4, Г-5 и Г-6 от количества введенного комплексона

Также для определения влияния микродобавок экологически безопасных комплексонов на свойства ячеистого бетона, получаемого с применением быстрогасящейся извести, осуществлялся контроль изменения пластической прочности массивов такого бетона после заливки вплоть до резки в зависимости от изменения рецептуры ячеисто-бетонной смеси в присутствии комплексона и без него. Прочностные характеристики ячеистого бетона после автоклавирования служили основными оценочными параметрами качества готового ячеистого бетона в зависимости от рецептуры (в том числе и от количества введенного комплексона). Выводы о влиянии исследованных комплексонов на качество ячеистого бетона были сделаны путем сравнения данных (пластическая прочность, прочность бетона на сжатие), полученных для различных рецептур.

Сухой комплексон добавлялся в микроколичествах – из расчета 50 г/м^3 бетона. Для выполнения эксперимента с варьированием 4 параметров составлялось 16 рецептур, для каждой рецептуры проводились неоднократные заливки ячеистого бетона.

Состав рецептур, использованных в эксперименте

№ рецептуры	Активность известкового вяжущего, %	Водотвердое отношение	Содержание цемента, доля	Добавка комплексона
1	18	0.42	0.5	+
2	21	0.42	0.5	+
3	18	0.44	0.5	+
4	21	0.44	0.5	+
5	18	0.42	0.5	-
6	21	0.42	0.5	-
7	18	0.44	0.5	-
8	21	0.44	0.5	-
9	18	0.42	1	+
10	21	0.42	1	+
11	18	0.44	1	+
12	21	0.44	1	+
13	18	0.42	1	-
14	21	0.42	1	-
15	18	0.44	1	-
16	21	0.44	1	-

Таблица 4

Результаты испытаний ячеистого бетона, полученного с половинной нормой цемента

	Активность известкового вяжущего	Водотвердое отношение	Содержание цемента	Добавка комплексона	Средний показатель прочности при сжатии, $R_{\text{средн.}}$, кгс/см ²
Поз. 1	18	0.42	0.5	+	53.1
Поз. 5	18	0.42	0.5	-	43.1
Поз. 2	21	0.42	0.5	+	57.3
Поз. 6	21	0.42	0.5	-	40.8
Поз. 3	18	0.44	0.5	+	46.3
Поз. 7	18	0.44	0.5	-	43.9
Поз. 4	21	0.44	0.5	+	39.8
Поз. 8	21	0.44	0.5	-	39.6

В связи с тем, что приоритетной задачей промышленности является экономия вяжущего, при сокращении эксплуатационных

характеристик, пристальное внимание было уделено результатам испытаний образцов, содержащих минимальную (половинную) долю цемента.

Очевидно, что добавка комплексона повышает прочность ячеистого бетона (табл. 4).

В табл. 5 приведены физико-механические характеристики ячеистого бетона стандартной рецептуры в сравнении с аналогичными свойствами ячеистого бетона, содержащего 0.5 нормы цемента в присутствии комплексона.

Таблица 5

Результаты испытаний ячеистого бетона, полученного с применением комплексона и заменой 0,5 нормы цемента

	Активность известкового вяжущего, %	Водотвердое отношение	Содержание цемента, доля	Добавка комплексона	Средний показатель прочности при сжатии, $R_{\text{средн.}}$, кгс/см ²
Поз. 1	18	0.42	0.5	+	53.1
Поз. 13	18	0.42	1	-	61.9
Поз. 2	21	0.42	0.5	+	57.3
Поз. 14	21	0.42	1	-	44.0
Поз. 3	18	0.44	0.5	+	46.3
Поз. 15	18	0.44	1	-	36.4
Поз. 4	21	0.44	0.5	+	39.8
Поз. 16	21	0.44	1	-	44.8

В двух случаях наблюдается увеличение прочности при половинном снижении количества цемента в присутствии комплексона. Среднее увеличение прочности при замене цемента на замедлитель составляет 3.6 кг/см².

На основании данного попарного сравнения можно сделать вывод, что добавка комплексона улучшает физико-механические свойства ячеистого бетона.

В ходе планового эксперимента изучалась динамика роста пластической прочности массива ячеистого бетона после заливки в формы вплоть до резки «сырого» массива. Этот параметр характеризует время выдержки массива до резки, т.е. позволяет контролировать производительное использование производственных площадей или регулировать скорость поточной линии.

Для сравнения представлены попарно данные по пластической прочности ячеистого бетона через 30 мин после заливки.

Таблица 6

Результаты определения пластической прочности ячеистого бетона

	$R_{пл}$, г/см ²
Поз. 1; Поз. 5	271.6; 340.0
Поз. 2; Поз. 6	454.8; 353.7
Поз. 4; Поз. 8	522.2; 347.4
Поз. 10; Поз. 14	346.9; 299.4
Поз. 12; Поз. 16	240.0; 132.6

Таблица 7

Количество добавки, мас. %	Состав добавки, мас. доля						Время окончания схватывания, мин
	ИД ЯК	ЭДДЯК	Na ₄ -ИДЯК	Na ₄ -ЭДДЯК	(NH ₄) ₄ -ИДЯК	(NH ₄) ₄ -ЭДДЯК	
0 (контроль)	-	-	-	-	-	-	11.0
0.005	1	-	-	-	-	-	26.0
0.005	-	-	0.8	0.2	-	-	26.5
0.005	0.66	-	0.33	-	-	-	26.2
0.005	-	-	-	-	0.66	0.33	26.0
0.01	-	1	-	-	-	-	43.0
0.01	-	-	-	0.2	0.8	-	43.1
0.01	0.5	0.5	-	-	-	-	43.5
0.01	-	0.5	0.5	-	-	-	43.0
0.02	-	-	0.5	0.5	-	-	72.0
0.02	-	-	-	0.5	0.5	-	72.3
0.02	-	-	-	-	0.5	0.5	72.2
0.02	0.33	-	0.66	-	-	-	72.0
0.025	-	0.33	0.66	-	-	-	88.0
0.025	-	-	0.33	0.66	-	-	88.2
0.025	-	-	-	0.43	0.66	-	88.0
0.025	-	-	-	-	0.33	0.66	88.4
0.03	-	-	1	-	-	-	99.0
0.03	-	0.66	0.33	-	-	-	99.3
0.03	-	-	0.66	0.33	-	-	100.0
0.03	-	-	-	0.66	0.33	-	99.1
0.05	-	-	-	1	-	-	165.0
0.05	0.2	0.8	-	-	-	-	166.0
0.05	-	0.2	0.8	-	-	-	165.0
0.05	-	-	0.2	0.8	-	-	165.0
0.06	-	-	-	-	-	1	195.0
0.06	-	-	-	-	0.2	0.8	197.0
0.06	0.8	0.2	-	-	-	-	195.0
0.06	0	0.8	0.2	-	-	-	196.0

Из табл. 6 видно, что добавка комплексона существенно увеличивает пластическую прочность ячеистого бетона и скорость ее набора.

Использование указанных добавок позволяет добиться замедления сроков схватывания в 2.36–17.36 раза по сравнению с контрольным образцом. Указанные добавки значительно эффективнее добавок на основе нестабильных по составу лигносодержащих отходов типа сульфитно-спиртовой барды, сульфитно-дрожжевой бражки или фосфорорганических соединений, которые к тому же весьма токсичны.

Список литературы

1. Яковлев А.А. // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 4.; URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=6695>
2. Авторское свидетельство на изобретение №755766, опубл. 15.08.1980.
3. Авторское свидетельство на изобретение №1130549, опубл. 23.12.1984.
4. Ахрименко Е.В., Пашевская Н.В. // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 6, С. 1001–1003.

SLOWING HYDRATION CALCIUM BINDING IN THE TECHNOLOGY OF CONSTRUCTION MATERIALS

N. I. Lukyanova, V.M. Nikolskiy

Tver state university

Department of Inorganic and Analytical Chemistry

Calcium binders (gypsum, lime) are rapidly hardening binder air. Very promising for use as regulators of setting time of calcium binders are chelators containing as acid donor substituents at the nitrogen atoms of the succinic acid fragments. The proposed technology allows more than an order of magnitude increase terms "seizure" of calcium binders, to provide reliable and fine adjustment of these terms and thus is environmentally friendly.

Keywords: complexones, derivatives of succinic acid, *binders, gypsum, additives, concrete.*

Об авторах:

ЛУКЪЯНОВА Наталья Ивановна – аспирант 2-го года обучения, кафедра неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: small_light69@mail.ru

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: p000797@tversu.ru