

УДК 666.942.015

У.Д. Марушак, М.А. Саницький, Х.С. Соболю,
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології силікатів

ОСОБЛИВОСТІ ГІДРАТАЦІЇ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ З ЛУГОВМІСНИМИ ПРОТИМОРОЗНИМИ ДОДАТКАМИ

© Марушак У.Д., Саницький М.А., Соболю Х.С., 2001

Досліджено вплив відпадків коксохімічної промисловості – тіосульфату та роданіду натрію – на процеси гідратації портландцементу та показано ефективність їх використання як протиморозних додатків для бетонів.

The influence of industry wastes – sodium tiosulphate and sodium rodanide – on the hydration processes of portlandcement was investigated. Effectivity of their using – as antifreezing additives for concretes was shown.

Для інтенсифікації тверднення портландцементу в умовах понижених температур насамперед необхідно попередити утворення льоду в цементному камені за рахунок пониження температури замерзання рідкої фази та зв'язування якнайбільшої кількості води в метастабільні гідратні новоутворення, а також забезпечити тривале і помірне тепло-виділення [1]. У будівництві існує багато методів ведення робіт при понижених температурах. На сучасному етапі розвитку будівельної промисловості значна увага приділяється використанню ресурсо- та енергозберігаючих технологій. З цього погляду найпростішим та економічно обґрунтованим є використання безпрогрівного методу із застосуванням швидко-тверднучих портландцементів з протиморозними додатками. С.А. Мироновим, А.В. Лагойдою [2] показано ефективність використання як протиморозних додатків NaNO_2 , K_2CO_3 . Враховуючи дефіцитність та дороговизну вказаних додатків, значний практичний інтерес становить використання луговмісних додатків – тіосульфату та роданіду натрію, які є відпадками коксохімічної промисловості.

Методом низькотемпературної дилатометрії встановлено, що дані додатки призводять до пониження температури замерзання рідкої фази і зменшення деформацій розширення цементно-піщаного розчину. Крім того, в присутності $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і NaCNS прискорюються процеси тверднення цементно-піщаного розчину при нормальних умовах і при понижених та знакозмінних температурах.

Оскільки процеси гідратації цементу і властивості гідратних фаз визначають властивості бетонної суміші та затверділого бетону чи розчину, тому виникає необхідність дослідити процеси гідратації цементу з протиморозними додатками за допомогою фізико-хімічних методів аналізу.

Згідно з даними рентгенофазового аналізу на дифрактограмах портландцементу, гідратованого 1 добу, фіксуються лінії непрогідратованих мінералів ($d/n = 0,302; 0,276; 0,274; 0,260; 0,218$ нм та ін.), а також лінії новоутворених гідратних фаз: гідроксиду кальцію ($d/n = 0,490; 0,263$ нм) та еtringіту ($d/n = 0,971; 0,557$ нм). Додатки тіосульфату та роданіду натрію не викликають значних змін у фазовому складі гідратованого портландцементу. Переважаючими гідратними фазами, як і у випадку без додатків, є еtringіт та гідроксид кальцію. Проте слід відзначити, що введення додатків $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і NaCNS в кількості

2,0 мас.% сприяє збільшенню інтенсивності ліній гідроксиду кальцію, що свідчить про прискорення гідролізу алітової фази.

Ступінь гідратації на 1 добу для звичайного портландцементу становить 24 %, введення додатків тіосульфату та роданіду натрію дозволило підвищити його до 52 та 44 % відповідно. З часом тверднення ступінь гідратації зростає і на 7 добу становить 35; 60; 51 % відповідно для портландцементу без додатків і з додатками $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і NaCNS . Міцність цементного каменю зростає пропорційно збільшенню ступеня гідратації (табл. 1).

Таблиця 1

Ступінь гідратації і міцність портландцементного каменю з додатками (тісто 1:0)

Вид та кількість додатку	Ступінь гідратації, %		Межа міцності при стиску, МПа, у віці, діб	
	1	7	1	7
Без додатку	24	35	9,8	38,9
2 мас. % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	52	60	14,7	49,7
2 мас. % NaCNS	44	51	13,3	42,8

Для вивчення особливостей гідратаційного тверднення портландцементу з додатками тіосульфату та роданіду натрію проводились дослідження гідратації модельної системи C_3S та C_3A за допомогою рентгенофазового аналізу. З цією метою вихідні мінерали змішували з солями $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і NaCNS у співвідношенні 1:0,5. Одержану пасту досліджували в терміни гідратації 1, 7, 28 діб. Для порівняння аналізували відповідні проби без додатків.

Основною гідратною фазою каменю C_3S в присутності додатків є гідроксид кальцію ($d/n = 0,490; 0,263$ нм), а також гідросилікати кальцію, яким відповідає галоподібний дифракційний максимум в області $2\theta = 28-34^\circ$. Слід відзначити, що луговмісні додатки активізують гідратацію аліту, що виявляється у зростанні ступеня гідратації та приросту міцності. Проте їх вплив на склад утворених гідратів є незначним.

Продуктами гідратації трикальцієвого алюмінату вже через 1 добу гідратації є в невеликій кількості гексагональні гідроалюмінати кальцію типу C_2AH_8 ($d/n = 1,065; 0,536; 0,358$ нм) та C_4AH_{19} ($d/n = 1,06; 0,41; 0,281; 0,246$ нм). Дані сполуки з часом тверднення через 28 діб перекристалізуються у кубічний гідроалюмінат кальцію C_3AH_6 ($d/n = 0,514; 0,444; 0,336; 0,313; 0,280; 0,245; 0,228; 0,203$ нм), що призводить до зменшення міцності мономінерального каменю. Луговмісні додатки суттєво впливають на фазовий склад каменю C_3A . Так, у камені з додатками $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і NaCNS через 1 добу зафіксовано лінії нових AF_m -фаз, що характеризуються дифракційними лініями на дифрактограмах з $d/n = 1,01; 0,5; 0,341$ нм у випадку з додатком $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і з $d/n = 1,01; 0,6$ нм з додатком NaCNS . З часом тверднення каменю інтенсивність цих ліній збільшується, що вказує на стабільність утворених гідратів – натрійзаміщеного гідротіосульфоалюмінату кальцію та натрійзаміщеного гідророданідоалюмінату кальцію. На 7 добу тверднення з'являється сполука $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d/n = 0,76; 0,38; 0,29$ нм), яка утворюється в результаті часткової карбонізації продуктів гідратації C_3A .

Результати визначення ступеня гідратації мономінерального каменю на основі C_3A показали, що введення додатків $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і NaCNS призводить до збільшення ступеня гідратації в усі терміни тверднення (табл. 2).

Ступінь гідратації мономінерального каменю на основі С₃А

Вид додатку	Ступінь гідратації, %, у віці, діб		
	1	7	28
Без додатку	27	48	51
Na ₂ S ₂ O ₃	44	61	92
NaCNS	37	49	94

З кристалохімічного погляду тіосульфат натрію можна порівняти з сульфатом натрію, в якому один атом кисню заміщений атомом сірки. Проте Na₂SO₄ не виявляє протиморозної дії, хоча є прискорювачем тверднення при нормальних умовах. Заміщення кисню в тетраедричній групі SO₄²⁻ іоном сірки S²⁻, радіус якого на 25 % більший, ніж іона O²⁻, спричиняє зростання розміру аніона S₂O₃²⁻, крім того, відбувається дестабілізація симетричного тетраедричного іона, що виявляється у збільшенні розчинності (розчинності сульфату та тіосульфату натрію становить, відповідно, 52,9 і 66,7 г/100 г H₂O) та підвищенні його активності. Роданід-іон CNS⁻ має лінійну структуру і є також метастабільним: він існує у вигляді двох таутомерних форм: $-N=C=S \leftrightarrow -S-C\equiv N$. З позицій кристалохімії його можна порівняти з нітрит-аніоном $-O-N=O$. Відстань між атомами в групі CNS⁻ становить d(CN) = 0,138 нм і d(CS) = 0,204 нм, а в групі NO₂⁻ d(NO) = 0,148 нм. Враховуючи це, розмір іона CNS⁻ є більшим на 17 %, ніж нітрит-іона, тому він відзначається високою активністю, а солі цього аніона – високою розчинністю (розчинності нітриту та роданіду натрію становить 82,9 і 166 г/100 г H₂O, відповідно).

Міцність утворених сольватів при гідратації солей у водному розчині залежить від електричних властивостей частинок та їх розмірів. Іони з меншим радіусом при одному і тому ж заряді з більшою міцністю закріплюють молекули води у своїй гідратній оболонці, у вищому ступені упорядковуючи структуру води. Останній факт призводить до зменшення активності води, тобто зниження кількості “вільних” молекул води, які здатні взаємодіяти з мінералами портландцементу. Тобто розчини, що містять великорозмірні аніони, зокрема S₂O₃²⁻ і CNS⁻, характеризується підвищеною активністю, що сприяє активізації процесів гідратації в’язучого та їх протиморозну дію.

Отже, додатки тіосульфату та роданіду натрію, активізуючи процеси гідратації клінкерних мінералів та понижуючи температуру замерзання рідкої фази, прискорюють набір міцності портландцементу, що дає змогу використовувати їх як протиморозні додатки для бетонів.

1. *Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л.Г. Шпынова, В.И. Чих, М.А. Саницкий и др. – Львов, 1981. – 160 с.* 2. *Миронов С.А., Лагойда А.В. Бетоны, твердеющие на морозе. – М., 1975. – 264 с.*