

## ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ СИЛІКАТІВ

УДК 666.972.16

М.А. Саницький, Х.С. Соболев, У.Д. Марущак, Г.Я. Шевчук  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

### ВПЛИВ ЛУЖНИХ СПОЛУК НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

© Саницький М.А., Соболев Х.С., Марущак У.Д., Шевчук Г.Я., 2002

**Вивчено вплив луговмісних сполук на раннє структуроутворення портландцементів. Встановлено, що добавки-модифікатори на основі тіосульфату та роданиду натрію, змінюючи склад рідкої фази, сприяють однорідному розподілу гідратів та збільшенню щільності цементного каменю.**

**The influence of alkali containing compounds on portlandcement early structure formation was study. It has been established, that admixture-modificatore on the base of sodium tiosulphate and rodanide changes composition of liquid phase, promotes homogenous hydrate distribution and increasing of cement stone density.**

Одним із шляхів підвищення ефективності портландцементів є використання у їх складі комплексних хімічних додатків поліфункційної дії. Їх застосування дозволяє модифікувати продукти гідратації портландцементу з метою одержання в'язучих з заданими будівельно-технічними властивостями.

За механізмом дії луговмісні добавки належать до сполук, які вступають в обмінні реакції з продуктами гідратації портландцементу, насамперед, з гідроксидом кальцію. Разом з тим, необхідно враховувати можливість взаємодії лужних сполук з гіпсом. У зв'язку з цим, додатки можна розділити на дві групи\*. До першої групи належать солі натрію: хлорид, нітрат, нітрит, які не взаємодіють з гіпсом. Друга група містить карбонат, сульфат, силікат натрію, а також солі калію, які, вступаючи в обмінну реакцію з гіпсом, утворюють нерозчинні карбонат, гідросилікат кальцію, з однієї сторони, і сульфат натрію чи калію – з іншої. У рідкій фазі сульфат натрію кристалізується у вигляді мірабіліту  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а сульфат калію утворює з гіпсом комплексну сполуку – сингеніт  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В результаті таких процесів гіпс вилучається на ранній стадії гідратації в'язучого і не виконує функції сповільнювача тужавіння трикальцієвого алюмінату кальцію, що призводить до деструктивних явищ і недобору міцності цементного каменю. Виникає необхідність використання безгіпсових цементів. Разом з тим, випуск таких цементів вимагає створення спеціальних технологічних ліній розмелення, зберігання та відвантаження.

---

\* Пащенко А.А., Саницький М.А., Шевчук Г.Я. Особенности составов портландцемента с добавками солей щелочных металлов // Цемент. – 1990. – № 7. – С. 17–19.

Тому як прискорювач тверднення у складі цементного каменю необхідно використовувати добавки, які не взаємодіють з гіпсом. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що до нового виду таких добавок-модифікаторів належать тіосульфат і роданід натрію. Солі лужних металів впливають на кінетику гідратації портландцементу, оскільки в їх присутності змінюються умови утворення гідратних фаз. На формування структури цементного каменю вирішальний вплив має початковий період гідратації в'язучого, тривалість якого залежить від температури, мінералогічного складу цементу, кількості та виду введеного додатка.

Для вивчення впливу луговмісних сполук тіосульфату і роданіду натрію на процеси раннього структуроутворення використовували портландцемент ПЦ/ІІ-А-ІІІ-500-Н ВАТ "Івано-Франківськцемент" такого мінералогічного складу портландцементного клінкеру (мас. %):  $C_3S = 64,20$ ;  $C_2S = 12,88$ ;  $C_3A = 5,60$ ;  $C_4AF = 14,69$ . Як показали результати досліджень, добавки роданіду і тіосульфату натрію зменшують нормальну густоту цементного тіста на 4–8 %. Вивчення впливу луговмісних добавок  $Na_2S_2O_3$  та  $NaCNS$  на терміни тужавіння портландцементу проводили в нормальних умовах та при понижених додатних температурах (+5 °С). Встановлено (рис. 1), що введення роданіду натрію до складу в'язучого суттєво не впливає на початок його тужавіння, проте тривалість між початком та кінцем тужавіння скорочується. Використання додатка  $Na_2S_2O_3$  в кількості 2 мас. % прискорює тужавіння портландцементу. При пониженні температури до +5 °С початок тужавіння цементних композицій з додатком 2 мас. %  $NaCNS$  відтягується на 45 хв, а з додатком 2 мас. %  $Na_2S_2O_3$  – лише на 10 хв порівняно з тужавінням в нормальних умовах.

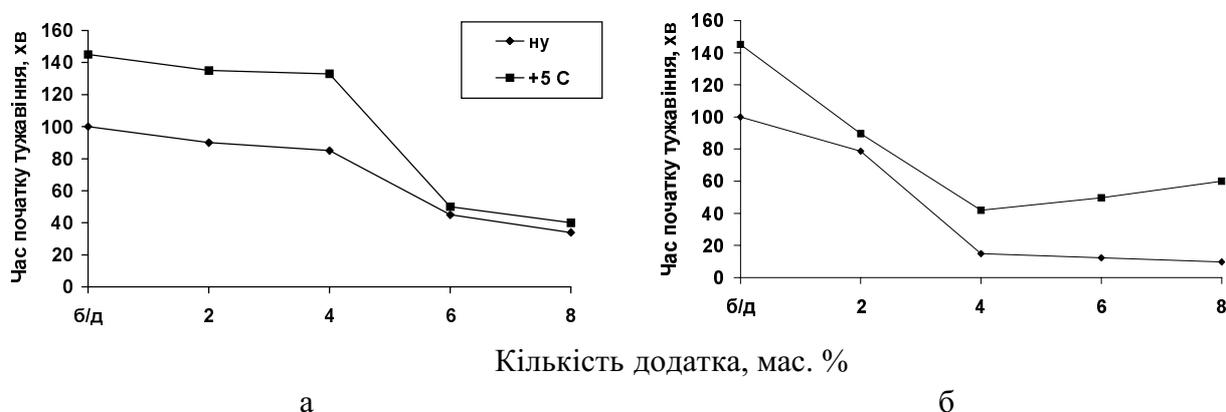


Рис. 1. Початок тужавіння портландцементу з добавками:

а – роданіду натрію; б – тіосульфату натрію

Для встановлення особливостей механізму процесів раннього структуроутворення цементних композицій з луговмісними сполуками визначались рН розчину і вміст іонів  $Ca^{2+}$  в суспензіях (В:Т = 10:1) з добавками 5 мас. %  $Na_2S_2O_3$  та  $NaCNS$ . Характерно, що хімічні добавки підвищують рН розчину відразу після затворення (рис. 2, а), причому найбільш сильне збільшення рН спостерігається при введенні додатка  $Na_2S_2O_3$ . З часом рН в цементній суспензії без добавок підвищується і через 60 хв перевищує значення рН для суспензії з добавками. При цьому концентрація іонів  $Ca^{2+}$  є найнижчою в цементній композиції без добавок (рис. 2, б). Слід зауважити, що додаток тіосульфату натрію сприяє більшою мірою зростанню концентрації іонів  $Ca^{2+}$  в суспензії.

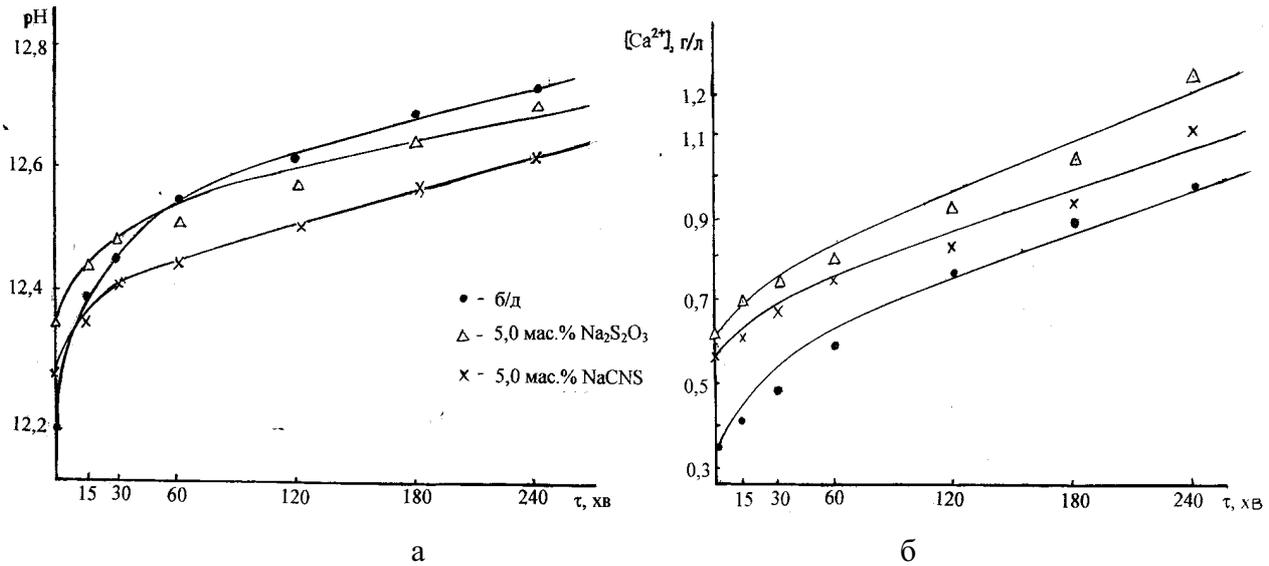


Рис. 2. Зміна рН (а) та концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  (б) в суспензії при  $V:T=10:1$  продуктів взаємодії цементних композицій з лужними сполуками

Як видно з даних таблиці, всі солі натрію – традиційні прискорювачі – мають високу розчинність, що дозволяє змінювати властивості рідкої фази при твердненні портландцементу. З наведених солей лужних металів в обмінну реакцію з гідроксидом кальцію (продуктом гідратації алітової фази) вступає лише карбонат натрію, оскільки утворюється сполука з меншою розчинністю, ніж гідроксид кальцію. При введенні тиосульфату та роданіду натрію до складу портландцементу обмінної реакції між електролітом та гідроксидом кальцію не спостерігається, оскільки вказані солі кальцію характеризуються підвищеною розчинністю. Разом з тим, при гідратації мінералу  $\text{C}_3\text{A}$ , який є складовою частиною (5–8 мас. %) портландцементного клінкеру, з луговмісними сполуками переважно утворюються кристали, гексагональних  $\text{AF}_m$ -фаз ( $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaS}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{CNS})_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), які здатні щільно прилягати один до одного. Тому в ранній період гідратації розсування цементних зерен є менше ніж при утворенні голчатих кристалів  $\text{AF}_t$ -фаз. Вказані фактори сприяють синтезу міцності цементного каменю та інтенсифікації його тверднення.

#### Розчинність солей у воді (г/100 г розчину)

Солі $\text{Na}^+$		Солі $\text{Ca}^{2+}$		AFm і AFt -фази
речовина	розчинність	речовина	розчинність	
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	21,5	$\text{CaCO}_3$	0,0065	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	52,9	$\text{CaSO}_4$	0,176	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	19,2	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,202	$\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$
$\text{NaNO}_3$	46,7	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	408	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$\text{NaNO}_2$	45,8	$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$	82,6	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{NO}_2)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
$\text{NaCl}$	35,7	$\text{CaCl}_2$	535	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
		$\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	42,7	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	66,7	$\text{CaS}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	78,7	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaS}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
$\text{NaCNS}$	166	$\text{Ca}(\text{CNS})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Висока розчинність	$\text{C}_3\text{A}\cdot\text{Ca}(\text{CNS})_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Для покращання експлуатаційних властивостей цементного каменю необхідно зменшити в його структурі кількість крупнокристалічних гідратів (гідроксиду кальцію, гідроалюмо-

феритів кальцію). При введенні луговмісних сполук відбувається модифікування – спрямоване формування структури цементного каменю з заміною голчастих кристалів  $AF_t$ -фаз на гексагональні  $AF_m$ -фази і наступна стабілізація їх структури сприяє його ущільненню та попереджує розвиток з часом в затверділому камені деструктивних явищ, які виникають за рахунок переходу високосульфатної форми гідросульфоалюмінату кальцію в низькосульфатну і супроводжуються зміною габітусу та щільності кристалів.

При взаємодії портландцементу з водою рідка фаза насичується іонами кальцію, які визначають склад і характер гідратних новоутворень. Використання луговмісних додатків дозволяє підвищити однорідність розподілу твердої фази в структурі цементного каменю на рівні гідратів, дає змогу підвищити кількість контактів зростання частин гідратів. Це відбувається за рахунок зміни рівня концентрації і пересичення рідкої фази іонами кальцію, що здійснює визначальний вплив на процеси нуклеації гідратних фаз, їх кінетику, склад і дисперсність новоутворень та на їх просторовий розподіл в мікрооб'ємі тверднучої системи. Наслідком цього є більш однорідний розподіл гідратів в об'ємі міжзернового простору, більший ступінь його заповнення не від поверхні вихідного цементного зерна, а з об'єму міжзернової пори.

Використання комплексних хімічних додатків поліфункційної дії, до складу яких входять ПАР та луговмісні сполуки ( $Na_2S_2O_3$  та  $NaCNS$ ), внаслідок явища синергізму дозволяє підвищити водоредукуючий ефект і пластифікуючу дію традиційних додатків типу ЛСТ, ВПБ. При цьому спостерігається явище дефлокуляції цементного тіста – збільшення ступеня дисперсності цементних зерен. Зменшення кількості води замішування створює додаткові умови для створення зв'язків між гідратами, що сприяє зростанню міцності цементного каменю з поліфункційними модифікаторами.

Отже, при вивченні модельної системи цемент–луговмісні сполуки встановлено, що рідка фаза під час тверднення характеризується підвищеною концентрацією іонів  $Ca^{2+}$ , що сприяє утворенню додаткової кількості гідросилікатів кальцію та рівномірному їх розподілу в цементному камені, а в подальшому призводить до утворення більш щільної структури.