

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ КАРБОНАТНЫХ ДОБАВОК НА СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

В.К. Козлова, А.В. Вольф, А.А. Лихошерстов, Е.В. Чепурнова

Изучено влияние добавок гипса и карбонатов на изменение показателя рН цементного теста от момента затворения до начала схватывания. Показано, что у цементного теста без добавок наблюдается быстрое нарастание показателя рН до определенной величины, при которой наступает начало схватывания. Указанные добавки замедляют скорость роста показателя рН жидкой фазы цементного теста.

Ключевые слова: этtringит, таумасит

ВВЕДЕНИЕ

В опубликованной нами ранее статье «Оценка эффективности добавок, замедляющих схватывание цементного теста» [1] рассмотрен возможный механизм действия различных замедляющих добавок и сделано предположение, что роль большинства добавок замедлителей схватывания сводится к повышению концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе цементного теста в начальный период гидратации. Проведенные позднее исследования по изучению действия различных добавок, в том числе добавок карбонатов, позволяют скорректировать сделанные раньше выводы.

Схватывание цементного теста представляет собой процесс его перехода из жидкотекучего состояния в состояние твердого тела.

Начальные реакции портландцементного клинкера с водой протекают очень быстро и приводят к потере пластичности цементного теста, раствора или бетонной смеси. С целью удлинения сроков, при которых смеси на основе цемента сохраняют необходимую пластичность, при производстве портландцемента для регулирования скорости начальных реакций вводят различные химические добавки. На цементных заводах России в качестве такой добавки используется преимущественно природный гипсовый камень $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В мировой практике широко применяются добавки в цемент, которые одновременно являются водопонижителями и замедлителями схватывания: лигносульфонат – кальциевые и натриевые соли лигносульфоновых кислот; соли гидроксикарбоновых кислот и сами кислоты; углеводы – глюкоза, сахароза, глицерин. Многие водопонижающие добавки замедляют схватывание, а замедлители схватывания уменьшают водопотребность.

Наибольшей популярностью в США и Японии пользуются лигносульфонат и его

модификации, гидроксикарбоновые кислоты, гидроксिलированные полимеры, а также различные сочетания этих добавок с формиатом натрия и мелассой.

Кроме перечисленных, известен целый ряд добавок, замедляющих протекание реакций гидратации в начальный период: растворимые бораты, фосфаты, молотая негашеная известь, гидроксиды и соли свинца, меди, цинка.

Стремление зарубежных производителей и потребителей портландцемента не применять в качестве добавок, замедляющих схватывание цементного теста, двуводный гипсовый камень или ангидрит связано с тем, что сернокислый кальций из их состава в процессе гидратации цемента и в дальнейшей службе цементного камня участвует в образовании экспансивных фаз таких, как этtringит и таумасит. Особенно опасно позднее образование этtringита и таумасита. По этой причине предлагается большее количество рецептов получения так называемых безгипсовых цементов.

Большинство исследователей сходятся во мнении, что замедление схватывания цементного теста происходит вследствие адсорбции замедлителя на поверхности цементных зерен и продуктов гидратации, а также вследствие образования продуктов гидратации, создающих защитную пленку, препятствующую проникновению воды к внутренней части зерен. Так объясняется замедляющее влияние гипса на гидратацию трехкальциевого алюмината и цемента.

По нашему мнению, при гидратации C_3A в составе цемента происходит связывание продуктами его гидролиза выделившейся при этом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и части гидроксида кальция, выделяющегося при гидролизе минералов-силикатов. Продукты гидратации каждой молекулы C_3A связывают из жидкой фазы дополнительно одну молекулу $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Таким образом, процесс гидролиза трехкальциевого алюмината способен значительно ускорить

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ КАРБОНАТНЫХ ДОБАВОК НА СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

процесс гидролиза C_3S и C_2S за счет связывания одного из продуктов реакции – $Ca(OH)_2$. Большая скорость реакций, протекающих в начальный период, приводит к быстрому схватыванию цементного теста.

При гидратации C_3A в составе цемента в присутствии гипса первым продуктом его взаимодействия с водой является двойная соль – тригидросульфат алюмината кальция, гидрат – $Ca_3Al_2O_2 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, минерал эттрингит.

Замедляющее влияние гипса можно объяснить тем, что при образовании эттрингита не происходит связывания гидроксида кальция, выделяющегося при гидролизе минералов-силикатов. Повышение концентрации $Ca(OH)_2$ в жидкой фазе приводит к замедлению гидролиза и гидратации силикатной фазы. Данное положение согласуется с мнением многих авторов, считающих, что схватывание цементных тест в первую очередь зависит от реакции гидратации минералов-силикатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью изучения влияния добавок гипса и добавок карбонатов на процессы, происходящие в цементном тесте, нами проводилось определение изменения величины рН жидкой фазы цементного теста при помощи универсального ионометра ЭВ-74.

Цементные теста готовились на основе порландцементного клинкера Голухинского цементного завода. В качестве добавок использовались доменный гранулированный шлак, гипсовый камень, известняк Искитимского месторождения и доломит Таензинского месторождения. Подготовка проб цементов осуществлялась путем совместного помола клинкера и добавок. Нормальная густота и

сроки схватывания вяжущих приведены в таблице 1.

Для контроля изменений показателя рН во времени готовились цементные теста с водоцементным отношением, равным 0,6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 1 показано изменение показателя рН во времени для теста, подготовленного из клинкера без добавок (1) и из цемента, содержащего добавки шлака и гипса (2). Для жидкой фазы теста из клинкера характерно быстрое увеличение показателя рН от 12,87 до 13,00 в течение 10 мин и при этом начинается схватывание. Величина рН продолжает увеличиваться до 13,10 и через 20 мин наступает конец схватывания.

Для цементного теста, содержащего добавки, характерно более медленное повышение показателя рН от 12,85 до 13,12 в течение 30-35 мин, затем наблюдается его снижение, при 50 мин его величина составляет 12,90. В это время начинается схватывание теста, а показатель рН снова начинает увеличиваться. У цементного теста, содержащего 20% известняка (рисунок 2) от начала затворения в течение примерно 50-55 мин наблюдается увеличение показателя рН от 12,90 до 13,30, затем происходит его понижение до 13,20 ко времени 70 мин, при этом начинается схватывание, а показатель рН снова увеличивается до 13,35. Для теста с добавкой 20% доломита характерен более плавный и более длительный процесс возрастания показателя рН, от 12,85 в момент затворения до 13,17 ко времени около 90 мин, затем наблюдается снижение рН до 13,05 ко времени около 100 мин. Тесто начинает схватываться, что сопровождается увеличением рН до 13,12 к 110 мин.

Таблица 1

Свойства цементных тест

№ состава	Соотношение компонентов, мас. %					Нормальная густота, %	Сроки схватывания	
	Портланд-цементный клинкер	Шлак	Доломит	Известняк	Гипс		начало, час – мин	конец, час – мин
1	100	–	–	–	–	26	0–10	0–20
2	75	20	–	–	5	26	0–53	4–16
3	80	–	20	–	–	31	1–43	5–55
4	80	–	–	20	–	31	1–17	6–44
5	77,5	–	20	–	2,5	25	0–44	5–07
6	77,5	–	–	20	2,5	25	0–42	4–22
7	75	–	20	–	5	24	0–52	4–38
8	80	10	10	–	–	30	1–03	5–53
9	77,5	10	10	–	2,5	24	0–43	5–08

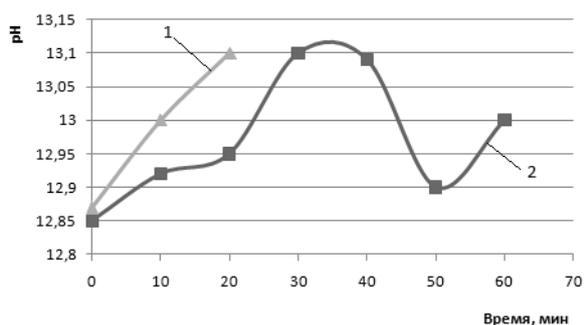


Рисунок 1. Изменение показателя pH для теста из клинкера (1) и цемента, содержащего 20% шлака и 5% гипса (2)

Рост показателя pH цементных тест от момента затворения объясняется повышением концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе за счет выделения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при гидролизе минералов-силикатов, при этом часть $\text{Ca}(\text{OH})_2$ связывается продуктами гидратации трехкальциевого алюмината, что приводит к ускорению процесса гидролиза C_3S и C_2S . Рост уровня pH заканчивается в момент пересыщения жидкой фазы цементного теста растворенным $\text{Ca}(\text{OH})_2$, начинается его выкристаллизовывание, сопровождающееся временным снижением значений pH, наступает начало схватывания.

В тесте на основе клинкера без добавок (рисунок 1) пересыщение жидкой фазы наступает очень быстро, наступает начало схватывания. При введении добавки гипса увеличивается время, в течение которого достигается необходимый уровень пересыщения, показатель pH, равный 13,10-13,15. С одной стороны, в присутствии гипса выделяющийся гидроксид кальция может связываться с образованием гидросульфата кальция с понижением концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе, а следовательно с понижением показателя pH. С другой стороны, сульфат кальция взаимодействует с продуктами гидратации C_3A с образованием этtringита, при этом исключается связывание выделяющегося гидроксида кальция. Быстрое повышение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе приводит к замедлению процесса гидролиза минералов-силикатов и более позднему наступлению момента пересыщения жидкой фазы. Следствием взаимодействий является замедление начала схватывания.

Известно, что добавки карбонатов ускоряют процесс гидролиза минералов-силикатов за счет связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в карбонатсодержащие соединения (гидрокарбонаты кальция и магния и др.). Но результаты эксперимента показывают, что при этом значительно медленнее нарастает показатель pH, чем при добавке гипса. Вероятно, процесс связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ опережает процесс его выделения в реакциях гидролиза C_3S и C_2S . За счет этого происходит пониже-

ние pH жидкой фазы и величина произведения растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достигается значительно позднее. При этом доломит оказывает более сильное влияние, чем известняк. Добавка 20% доломита приводит к значительному увеличению срока начала схватывания по сравнению с добавкой 5% гипса. Добавка 10% доломита также оказывает более эффективное замедляющее действие, чем добавка 5% гипса.

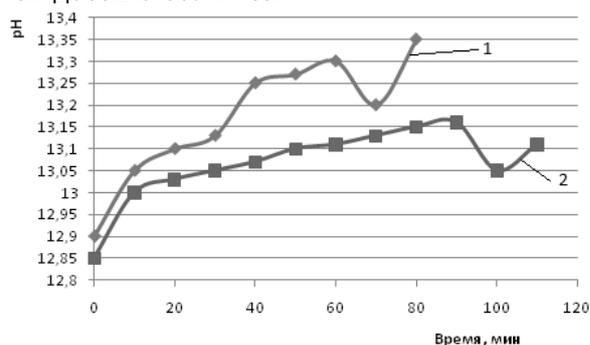


Рисунок 2. Изменение показателя pH цементного теста с добавками: 1 – 20% известняка; 2 – 20% доломита

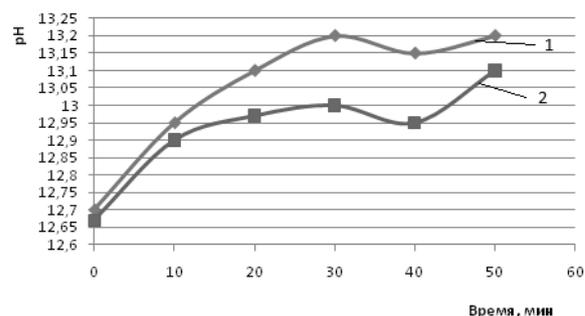


Рисунок 3. Изменение показателя pH цементного теста, содержащего добавки: 1 – 20% доломита и 2,5% гипса; 2 – 20% известняка и 2,5% гипса

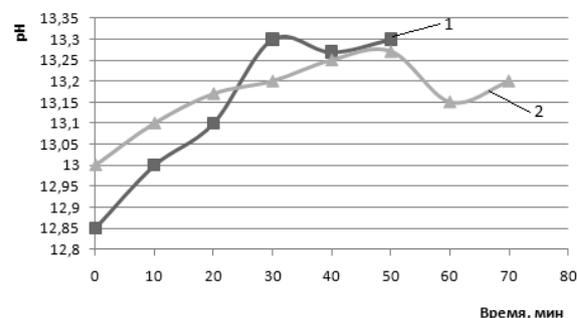


Рисунок 4. Изменение показателя pH цементного теста, содержащего добавки: 1 – 10% доломита, 10% шлака и 2,5% гипса; 2 – 10% доломита и 10% шлака

При совместном присутствии в вяжущем карбонатных добавок и уменьшенного коли-

О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ КАРБОНАТНЫХ ДОБАВОК НА СРОКИ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТНОГО ТЕСТА

чества гипса определяющим является влияние последнего (рисунок 3 и 4). Схватывание начинается раньше, чем у теста, содержащего только карбонатные добавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Потенциометрический метод определения изменений показателя рН цементных тест позволяет определить для них начало схватывания. Полученные результаты совпадают с данными определения стандартным методом.

2. У цементных тест всех составов от момента затворения наблюдается увеличение показателя рН от 12,70-12,90 до значений 13,0-13,30, после чего начинается его снижение до значений 12,95-13,15, при этом цементное тесто начинает схватываться.

3. Добавки карбонатов или гипса замедляют скорость роста показателя рН жидкой фазы цементного теста. Наиболее эффективными замедляющими добавками являются те, чье результирующее влияние позволяет увеличить время, за которое достигается необходимый уровень показателя рН.

4. Добавки карбонатов могут использоваться как замедлители схватывания, позволяющие получать безгипсовые портландцементы, отвечающие требованиям нормативных документов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.К. Козлова, А.В. Вольф, Ю.В. Карпова // Ползуновский вестник. – 2006. – Вып. №2. – Ч.2, – С. 230 – 234.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИХ СУШКИ ИНФРАКРАСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Я.Б. Сенькив, И.А. Лебедев, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова

Рассмотрены преимущества инфракрасных излучателей в изготовлении сушки. Изучено влияние толщины слоя материала и температуры в сушильной камере от 100°C до 180°C на скорость сушки минеральных сорбентов. Выданы рекомендации по подбору технологических параметров в процессе сушки.

Ключевые слова: сушка, сорбент, ИК-излучатели, базальтовые волокна

Для удаления влаги из материалов в промышленности используются различные виды сушки, такие как конвективная, контактная, топочными газами, радиационная (инфракрасная), диэлектрическая, сублимационная и другие. В последнее время получила широкое распространение инфракрасная сушка за счет высокой эффективности, малого энергопотребления, компактности и относительной дешевизны оборудования.

При этом способе изделие нагревается до заданной температуры за короткое время. Это происходит за счет того, что инфракрасное оборудование практически безинерционно, не использует промежуточный теплоноситель, энергия от излучателей практически без потерь передается непосредственно изделию [1]. Отсюда следует два положительных момента:

-происходит существенная экономия энергии за счет меньшего нагрева воздуха; при температуре изделия 90°C воздух в

сушильной камере может прогреваться всего лишь до 40°C;

-не требуется прогрев камеры перед сушкой, благодаря чему дополнительно экономится энергия и сокращается продолжительность процесса, повышается производительность.

На кафедре химической техники и инженерной экологии с 2002 года ведется работа по созданию высокоэффективных сорбентов на основе природных минеральных материалов, а именно базальтовых волокон и бентонитовых глин [1,2]. Блок схема получения таких сорбентов представлена на рисунке 1.

В размельчитель подается вода и загружается базальтовое волокно определенной навески. При перемешивании волокно освобождается от шлама, образовавшегося при его изготовлении, который попадает в емкость 1.

Одновременно с базальтовой суспензией в активаторе готовится бентонитовая,