

*Химические науки***АКТИВАЦИЯ ЦЕМЕНТОВ
ДЕЙСТВИЕМ ДОБАВОК
ЭЛЕКТРОЛИТОВ****Бердов Г.И., Ильина Л.В.***Новосибирский государственный
архитектурно-строительный
университет*

Длительное хранение цемента, даже при благоприятных условиях вызывает потерю его активности. Цемент удовлетворяет требованиям действующих стандартов, при соблюдении правил его хранения и транспортирования, в течение 45 суток для быстротвердеющих и 60 суток для остальных видов цемента, при условии поставки цемента в таре. Однако при транспортировании и использовании цемента в отдаленных районах Сибири, Севера и Дальнего Востока создать такие условия практически невозможно. Цемент завозится водным транспортом в период краткосрочной навигации.

Активация процессов взаимодействия цемента с водой может быть достигнута за счет регулирования его состава и свойств, введения во взаимодействующую систему «цемент – вода» соединений, способных оказывать влияние на развитие процесса гидратации.

Изменение скорости гидратации цемента и прочности получаемого искусственного камня может быть обусловлено влиянием растворов электролитов [1]. При этом существенную роль играют величина заряда катионов и анионов солей [2].

Эффект действия электролитов может быть обусловлен их влиянием на заряд поверхности частиц цемента. В целом, электрокинетический потенциал поверхности частиц цемента отрицательный. Многозарядные катионы могут существенно изменять этот заряд.

Значительную роль может играть и ионный обмен между раствором соли и частицами цемента. Применительно к цементу представление об ионнообменном взаимодействии используется при анализе изоморфных замещений в структуре клинкерных минералов, осуществляемых в процессе синтеза цемента [1]. Однако ионообменные процессы активно протекают и при гидратации цемента [2].

В соответствии с правилами изоморфных замещений, установленными А.Е. Ферсманом,

гетеровалентный ионный обмен осуществляется в порядке рядов, соответствующих диагоналям периодической системы Д.И. Менделеева. Ионы с более высоким зарядом легче входят в кристаллическую решетку, чем ионы меньших зарядов взамен многозарядных. Компенсация зарядов обеспечивается за счет количества обменивающихся ионов и сопровождается возникновением вакансий в кристаллической решетке, что повышает гидратационную активность цемента.

Ионному обмену способствует соотношение ионных радиусов. У ионов Al^{3+} (0,057 нм), Fe^{3+} (0,067 нм), ионный радиус значительно меньше, чем у иона Ca^{2+} (0,104 нм).

В данной работе исследовано влияние добавок электролитов, имеющих заряд катиона «+1» (Na^+ , K^+) и «+3» (Al^{3+} , Fe^{3+}) и анионов с зарядом «-1» (Cl^- , NO_3^-) и «-2» (SO_4^{2-}). В соответствии с этим были использованы следующие добавки: KCl , $NaCl$, $FeCl_3$, $AlCl_3$, KNO_3 , $NaNO_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$.

В работе исследован портландцемент производства ООО «Искитимцемент» (Новосибирская область) марки ПЦ 400 Д-20. Минеральный состав его, % мас.: C_3S – 50-55, C_2S – 18-22, C_3A – 7-11, C_4AF – 12-15. Удельная поверхность его составила 320 м²/кг. Химический состав цемента, % мас.: SiO_2 – 20,7; Al_2O_3 – 6,9; Fe_2O_3 – 4,6; CaO – 65,4; MgO – 1,3; SO_3 – 0,4; п.п.п. – 0,5.

Исследованы пробы цемента после хранения в течение 7 суток при нормальных условиях (температура 20 ± 2 °С, влажность – не более 60 %) – контрольное значение прочности, после хранения в течение 4 и 12 месяцев в среде с влажностью около 80 % при температуре 20 ± 2 °С и после 4 месяцев хранения в такой же среде и дополнительного искусственного «состаривания» (влажность – более 90 %, температура 70-80 °С) в течение 48 часов.

Исследования проводились на образцах цементного камня, размерами 20*20*20 мм, полученных в результате твердения теста нормальной густоты при нормальных условиях (Табл.1) и после тепловлажностной обработки по режиму: подъем температуры в течение 3 часов, выдержка при температуре 85 °С в течение 6 часов и снижение температуры в течение 2 часов (Табл. 2). Количество добавки электролитов изменялось от 0,5 до 1,5 % от массы вяжущего. Добавки растворяли в воде при температуре 20 ± 2 °С, а затем вводили в цемент совместно с водой затворения.

Таблица 1

Влияние растворов электролитов с концентрацией 1% мас. на прочность при сжатии (МПа) образцов, изготовленных из длительно хранившегося портландцемента, твердевших 28 суток в нормальных условиях

Формула соли	Прочность при сжатии, МПа, в зависимости от продолжительности и условий хранения цемента			
	7 суток, нормальные условия	4 месяца, влажные условия	12 месяцев, влажные условия	4 месяца, влажные условия и искусствен. «состаривание»
-	61,9	42,5	22,6	18,4
FeCl ₃	67,8	48,8	28,7	22,6
AlCl ₃	63,3	47,2	26,5	25,8
Fe(NO ₃) ₃	65,4	46,7	28,2	22,8
Al(NO ₃) ₃	52,1	43,3	25,3	18,1
Fe ₂ (SO ₄) ₃	77,0	58,0	34,8	26,4
Al ₂ (SO ₄) ₃	80,6	61,6	38,2	28,9

Таблица 2

Влияние растворов электролитов с концентрацией 1% мас. на прочность при сжатии (МПа) образцов, изготовленных из длительно хранившегося портландцемента, твердевших при тепловлажностной обработке

Формула соли	Прочность при сжатии, МПа, в зависимости от продолжительности и условий хранения цемента			
	7 суток, нормальные условия	4 месяца, влажные условия	12 месяцев, влажные условия	4 месяца, влажные условия и искусствен. «состаривание»
-	54,6	37,1	21,3	9,8
FeCl ₃	54,3	41,8	23,7	13,9
AlCl ₃	52,1	40,6	24,8	13,9
Fe(NO ₃) ₃	56,0	44,0	25,4	15,2
Al(NO ₃) ₃	45,2	36,3	22,1	13,0
Fe ₂ (SO ₄) ₃	63,2	48,1	28,3	16,7
Al ₂ (SO ₄) ₃	71,9	52,4	31,8	19,6

Анализ полученных результатов показывает, что длительное хранение цемента в условиях с повышенной влажностью приводит к существенному снижению прочности образцов. После 28 суток твердения при нормальных условиях это снижение составило: в случае 4 месяцев хранения – 30%, после 12 месяцев хранения – 63 %, после 4 месяцев хранения и дополнительного «состаривания» – 70% (Табл. 1).

Концентрация растворов солей составляла 0,5; 1,0; 1,5% мас. Она относительно мало влияет на получаемые значения прочности при сжатии. Можно отметить, что во многих случаях более высокие результаты получены при концентрации растворов, равной 1% мас.

Значительно большее влияние оказывают заряды катиона и аниона соли. При этом однозарядные анионы (Cl⁻, NO₃⁻) влияют практически одинаково. Сульфаты, имеющие двухза-

рядные анионы (SO₄²⁻), обеспечивают значительно большее увеличение прочности, чем хлориды и нитраты. Возможно, это обусловлено взаимодействием сульфатов с клинкерными минералами, в первую очередь с C₃A.

Повышение прочности цементных материалов при оптимальной дозировке добавок, содержащих сульфат-ионы, может быть связано с «армирующим» действием кристаллов высокосульфатного гидросульфатоалюмината кальция. Кроме того, присутствие добавок, содержащих сульфат-ионы, в твердеющем клинкерном вяжущем интенсифицирует процесс гидратации силикатов кальция. Это приводит к увеличению объема новообразований, уплотнению цементного камня и снижению пористости, вследствие чего увеличивается механическая прочность.

Однозарядные катионы (Na⁺, K⁺) влияют на прочность образцов незначительно и практиче-

ски одинаково. Трехзарядные катионы (Al^{3+} , Fe^{3+}) обеспечивают существенное увеличение прочности образцов.

Далее в Таблицах 1, 2 приведены результаты определения прочности образцов, содержащих добавки электролитов с многозарядными катионами. Данные указаны для концентрации электролитов, составляющей 1 % мас.

Повышение прочности образцов по сравнению с контрольными образцами, не содержащими добавок электролитов, составило после твердения при нормальных условиях образцов из исходного цемента (7 суток хранения при нормальных условиях) для 1 %-ных растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 30 и 24 % (Табл. 1). Если цемент был подвергнут длительному хранению, прочность образцов, содержащих добавки электролитов, снижается относительно исходного значения. Однако это снижение прочности заметно меньше, чем у цемента без добавок электролитов.

В итоге, прочность образцов полученных из цемента, длительно хранившегося во влажных условиях в течение соответственно 4 месяцев, 12 месяцев и 4 месяцев с дополнительным «состариванием», превышает прочность образцов без добавок электролитов. Это превышение составляет в случае 1 %-ных растворов солей, соответственно: для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 45; 69 и 57 %, для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 36; 54 и 43 %.

Образцы с добавкой 1 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ после 4 месяцев хранения цемента во влажных условиях имеют такую же прочность, как образцы без добавок в исходном состоянии. После 12 месяцев хранения цемента во влажных условиях прочность образцов с добавкой 1 % мас. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ такова же, как у образцов исходного цемента после хранения его в тех же условиях в течение 4 месяцев.

Таким образом, использование добавок электролитов с многозарядными катионами (Al^{3+} , Fe^{3+}) и двухзарядным анионом (SO_4^{2-}) обеспечивает восстановление активности цемента, длительно хранившегося во влажной среде после твердения при нормальных условиях.

Результаты, полученные при тепловлажностной обработке образцов, изготовленных из длительно хранившегося портландцемента, аналогичны тем, которые получены в случае твердения образцов при нормальных условиях (Табл. 2).

Значения прочности образцов в случае тепловлажностной обработки ниже, чем в случае твердения при нормальных условиях. Особенно это проявляется при хранении цемента во влажных условиях и дополнительном его «состаривании». Относительное снижение прочности образцов после тепловлажностной обработки близко к тому, что наблюдается при твердении в нормальных условиях.

Действие зарядов катиона и аниона соли и концентрации ее раствора близки в обоих случаях твердения образцов. Следует отметить, что при введении 1 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ прочность образцов, изготовленных из длительно хранившегося цемента, существенно превышает прочность аналогичных контрольных образцов (без добавок электролитов). Это превышение прочности в случае хранения цемента во влажной среде в течение 4, 12 месяцев и 4 месяцев с дополнительным «состариванием» составляет при добавлении 1 % электролитов соответственно: для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – 41; 49 и 100 %, для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 11; 31 и 70 %. Образцы с добавкой 1 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ имеют после 4 месяцев хранения во влажных условиях такое же значение прочности, как и у исходного цемента. После 12 месяцев хранения цемента во влажных условиях прочность образцов после тепловлажностной обработки близка к их прочности без добавок, полученных из цемента, хранившегося в течение 4 месяцев в такой же среде.

Таким образом, введение добавок электролитов с многозарядными катионами и анионами (1 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) обеспечивает повышение прочности цементных образцов на 20 – 30 % в случае исходного цемента и на 50 – 70 % в случае длительно хранившегося цемента. Это обуславливает восстановление свойств цемента после его длительного хранения. Влияние электролитов с многозарядными катионами и анионами может быть обусловлено их воздействием на заряд поверхности частиц цемента и ионообменным взаимодействием между раствором затвердения и цементными частицами.

Список литературы

1. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
2. Бердов Г.И., Мадзаева О.С., Осипова Л.В. Влияние заряда ионов электролитов на свойства цементного теста и прочность цементного камня // Известия вузов. Строительство и архитектура. 1990. № 10. С. 57–60.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ-АНТРАПИРРОЛОНОВ

Денисов В.Я., Попов С.Ю.,
Чиркова Я.А.

*Кемеровский государственный
университет, Кемерово, Россия*

Азотсодержащие гетероциклические производные антрахинона находят применение в