

УДК 666.971.015.42:543

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

И. И. КУРБАТОВА, В. Г. АБРАМКИНА

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТА КАЛИЯ НА КИНЕТИКУ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ И СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ В ПРОЦЕССЕ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 8 II 1971)

Одним из способов регулирования свойств портландцемента и придания ему необходимых качеств является введение различных добавок. Введение в портландцемент сульфата калия оказывает сильное влияние на состав жидкой фазы, изменяет величину и кинетику пересыщения ее относительно вновь образующихся гидратных дисперсных фаз, и тем самым меняются условия, в которых формируется структура цементной пасты.

Опыты проводились при $20^\circ \pm 0,5^\circ \text{C}$ на пастах с водотвердым отношением (в/т) равным 0,5, приготовленных как на измельченном клинкере, так и на цементе из исходного измельченного клинкера, с добавлением 5,5% гипса. Сульфат калия в количестве 5% вводился в воду затворения.

Химический и минералогический состав клинкера (алитового) (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaS	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
21,08	4,39	4,38	65,4	3,4	0,01	0,08	0,06	71,2	6,2	4,2	13,3

Для отделения жидкой фазы использовался метод фильтрации под давлением (¹). Кинетика изменения состава жидкой фазы в процессе гидратации исследовалась в течение 3 суток. Результаты опытов представлены на рис. 1. Как видно, введение сульфата калия обуславливает в начальный момент высокие концентрации ионов калия и сульфата в жидкой фазе, соответственно 1008 мг-экв/л K⁺ и 892 мг-экв/л SO₄²⁻ для клинкера; 923 мг-экв/л K⁺ и 842 мг-экв/л SO₄²⁻ для цемента.

Сульфат калия вступает в обменную реакцию с гидrolитической известью с образованием КОН и сульфата кальция. Последний, взаимодействуя с остающимся сульфатом калия, выделяется в твердую фазу в виде двойной соли K₂SO₄·CaSO₄·H₂O. О ее образовании свидетельствует наличие на рентгенограммах * (рис. 2) ее основных линий (9,52; 3,16; 2,86 Å), а также одновременное резкое падение концентраций K⁺ и SO₄²⁻ в жидкой фазе в течение первых 3 час., причем для клинкера отношение изменения концентрации калия к изменению концентрации сульфата за этот промежуток времени соответствует отношению этих ионов в двойной соли, т. е. $\Delta[K^+]/\Delta[SO_4^{2-}] = 1:2$. Для цемента это соотношение не соблюдается, так как образуется еще гидросульфалоюминат кальция.

В случае цемента в течение первых 3 час. двойной соли K₂SO₄·CaSO₄·H₂O образуется больше (8 вместо 3%), поскольку на ее образование частично расходуется и содержащийся в цементе гипс; на это указывает как более резкое одновременное падение концентраций калия и сульфата в жидкой фазе, так и увеличение интенсивности соответствующих линий на рентгенограммах.

Образование в результате обменной реакции едкого кали непрерывно сильно увеличивает щелочность раствора, что, в свою очередь, повышает растворимость двойной соли K₂SO₄·CaSO₄·H₂O и приводит к постепенному исчезновению ее из твердой фазы. Поэтому после 3 час. как для клинкера, так и для цемента наблюдается одновременное увеличение концентраций

* Рентгенограммы выполнены О. С. Волковым.

калия и сульфата в жидкой фазе. В случае клинкера $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ полностью исчезает из твердой фазы через 24 часа, о чем свидетельствует отсутствие линий 2,86; 3,16; 9,52 Å на рентгенограмме.

Из данных анализа жидкой фазы видно, что $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ не будет образовываться при введении сульфата калия не более 1,5% к весу цемента при В/Ц-0,5 (или до 30 г на 1 л воды затворения).

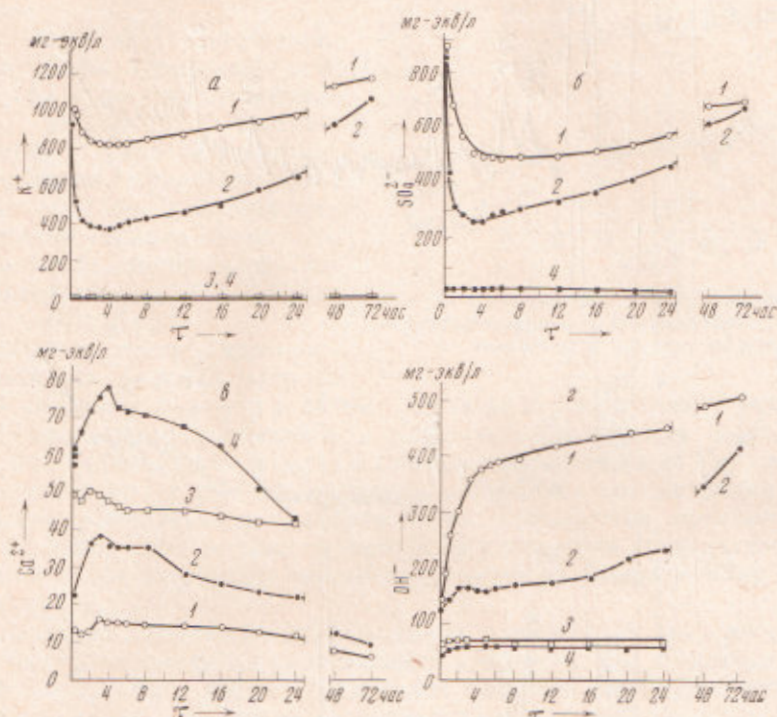


Рис. 1. Изменение в процессе гидратации состава жидкой фазы, 1 — клинкер + 5% K_2SO_4 ; 2 — цемент + 5% K_2SO_4 ; 3 — клинкер; 4 — цемент

Высокая концентрация гидроксильных ионов в системах, содержащих сульфат калия, приводит к большей растворимости силикатов кальция. Тем самым ускоряется гидратация силикатных составляющих цемента и одновременно увеличивается скорость выделения гидросиликатов кальция, основных носителей прочности структуры твердения. Содержание SiO_2 в жидкой фазе становится на порядок выше, чем в системах, не содержащих K_2SO_4 (10—24 мг/л, вместо 0,5—2 мг/л).

При введении сульфата калия из-за высокой концентрации ионов калия в жидкой фазе концентрация ионов кальция, как это отмечалось нами ранее (³), резко снижается (для клинкера и цемента в начальный момент соответственно 13 и 22 мг-экв/л, вместо 48 и 58 мг-экв/л), поэтому кинетические кривые кальция располагаются ниже чем для систем, не содержащих K_2SO_4 . Образование гидросульфоалюмината кальция, о котором свидетельствуют полосы 3,88; 5,61 и 9,73 Å на рентгенограммах, происходит в случае цемента с добавкой K_2SO_4 в условиях меньших пересыщений относительно окиси кальция. Содержание Ca^{2+} в растворе, как было показано (^{3, 4, 5}) существенно влияет на кинетику кристаллизации гидросульфоалюмината кальция.

Из растворов с высоким содержанием кальция гидросульфоалюминат кальция выделяется в виде очень мелких кристаллов, образующих у поверхности исходных зерен клинкера защитные пленки, препятствующие их дальнейшему растворению, чем и обуславливается тормозящее действие гипса на процесс гидратации. Из растворов с небольшим содержанием

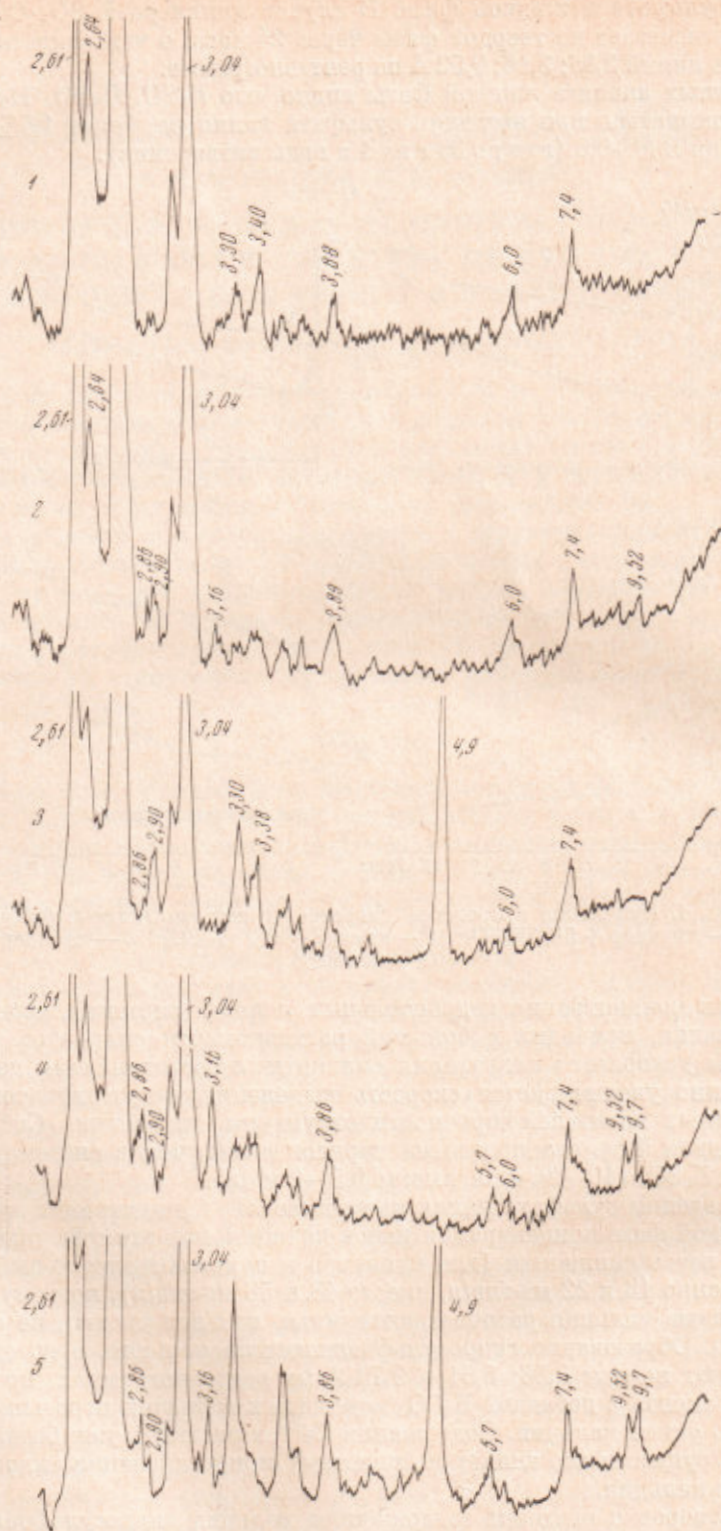


Рис. 2. Рентгенограммы клинкера и цемента с добавкой 5% K_2SO_4 в разные сроки после начала гидратации. 1 — исходный клинкер, 2 — то же через 3 часа, 3 — то же через 24 часа; 4 — цемент через 3 часа, 5 — то же через 24 часа

кальция гидросульфалоюминат кальция выделяется в виде более крупных кристаллов, скапливающихся преимущественно в порах, и его тормозящее влияние проявляется в меньшей степени.

В системах, содержащих сульфат калия, тормозящее действие гипса на процесс гидратации существенно снижено, поскольку гидросульфалоюминат кальция кристаллизуется из растворов, где концентрация кальция не высока; кроме того в начальный момент часть гипса расходуется на образование $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$.

Основная масса гидросульфалоюмината кальция выделяется в интервале между 6 и 24 час., когда на его образование расходуется также гипс, высвобождающийся в результате разложения $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$, что подтверждается резким падением концентрации Ca^{2+} в жидкой фазе после 8 час. и тем, что отношение изменения концентрации калия к изменению концентрации сульфата в этот промежуток времени больше чем 1 : 2. Изменение состава жидкой фазы и кинетика кристаллизации при введении гипса и сульфата калия отражается на формировании структуры твердения.

В системах с добавкой сульфата калия в начальные сроки наблюдается более быстрое нарастание пластической прочности, чем у аналогичных составов без сульфата калия. Эта добавка ускоряет структурообразование в начальные сроки, а в более поздние влияет мало (рис. 3).

Введение гипса к клинкеру также изменяет кинетику нарастания пластической прочности. В системе клинкер — вода в начальные сроки прочность растет за счет рыхлой структуры гидроалюминатов кальция, но так как их образование очень быстро заканчивается, то с течением времени P_m увеличивается мало и высоких значений не достигает.

В присутствии гипса вместо гидроалюминатов образуется гидросульфалоюминат кальция, который при высоких концентрациях кальция в жидкой фазе по указанной причине препятствует упрочнению структуры. Поэтому интенсивный рост пластической прочности происходит после 8 час., когда в жидкой фазе наблюдается резкое падение концентрации кальция.

В системах с сульфатом калия гипс в начальные сроки не только не замедляет процесса структурообразования, но способствует упрочнению структуры вследствие скопления в порах достаточно крупных кристаллов гидросульфалоюмината кальция и выделения при высоких дозировках сульфата калия кристаллов $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$. Сульфаты щелочных металлов вызывают сокращение индукционного периода, что в случае алитовых цементов неблагоприятно сказывается на дальнейший ход процесса структурообразования.

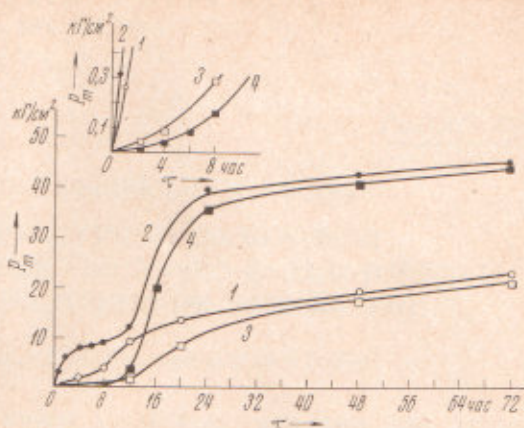


Рис. 3. Влияние гипса и сульфата калия на структурообразование цементного теста. Обозначения те же, что на рис. 1

Научно-исследовательский институт
бетона и железобетона
Москва

Поступило
29 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Курбатова, Сборн. Совершенствование методов исследования цементного камня и бетона, 1968.
- ² И. И. Курбатова, ДАН, 183, № 6 (1968).
- ³ Т. К. Бруцкус, Е. Е. Сегалова, Колл. журн., 26, № 1, 11 (1964).
- ⁴ Е. Е. Сегалова, Т. К. Бруцкус, ЖПХ, 38, № 9, 1954 (1965).
- ⁵ Ф. Л. Глекель, Цементы на основе портландцементов и алунитов, 1969.