

УДК 666.91; 691.51

КОМПЛЕКСОНЫ, ПРОИЗВОДНЫЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ, КАК ЗАМЕДЛИТЕЛИ ГИДРАТАЦИИ КАЛЬЦИЕВЫХ ВЯЖУЩИХ

Яковлев А.А.

ГОУ ВПО «Тверской государственный университет», Тверь, Россия (170000, г. Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: alekseich_45@mail.ru

Показано влияние добавок микроколичеств классических комплексонов (этилендиаминтетрауксусная кислота – ЭДТА, иминодиуксусная кислота – ИДУК), а также комплексонов, производных янтарной кислоты (иминодиянтарная кислота – ИДЯК, этилендиаминдиянтарная кислота – ЭДДЯК, гексаметилендиаминдиянтарная кислота – ГМДДЯК), на процесс гидратации гипсового, известково-песчаного (ИПВ) и известково-песчано-цементного (ИПЦВ) вяжущих. Полученные в результате исследований данные показывают, что совместное введение цемента и комплексонов не только увеличивает сроки гидратации гипса и известки с соответствующим повышением температуры вспучивания смеси. Отмечено повышение прочности готовых изделий, полученных с добавкой комплексона, что объясняется замедлением скорости процесса гидратации, в результате которого удлиняется процесс образования центров кристаллизации и их роста. Это приводит к более полному и упорядоченному срастанию кристаллов вяжущего в конечных изделиях.

Ключевые слова: комплексоны, гидратация, гипс, известь.

CHELATING AGENTS, DERIVATIVES OF SUCCINIC ACID AS INHIBITORS OF HYDRATION OF CALCIUM BINDING

Yakovlev A.A.

Tver State University, Tver, Russia (170000, Tver, street Zhelyabova, 33), e-mail: alekseich_45@mail.ru

The influence of trace additions of classical chelating agents (ethylenediaminetetraacetic acid - Edta, iminodiacetic acid -Imda), and chelating agents, derivatives of succinic acid(iminodisuccinic acid - Ids, ethylenediaminedisuccinic acid -Edds, hexamethylenediaminedisuccinic acid- GMDDS) for the hydration of gypsum, lime-sand and lime-sand-cement binders. The resulting research data show that co-administration of cement and chelating agents not only increases the time of hydration of gypsum and lime, with a corresponding increase in swelling temperature of the mixture. Was an increase in the strength of finished products produced with the addition of chelating, due to slowdown in the rate of hydration process in which lengthens the process of formation of nuclei and their growth. This leads to a more complete and orderly crystals concrectionary binder in the final product.

Keywords: chelating agents, hydration, gypsum, lime.

Введение

Главными задачами по развитию промышленности являются снижение удельных затрат сырья, материалов и топлива, лучшее использование производственных мощностей, всемирная интенсификация технологических процессов, улучшение качества всех видов продукции и изделий.

Особую остроту эти задачи приобретают в промышленности строительных материалов и строительной индустрии. В решении этих вопросов все большее значение приобретает химизация производства тяжелых и легких бетонов, газосиликатных и других видов строительных материалов.

В настоящее время активно идет поиск добавок для строительных материалов, которые бы влияли на физико-химические свойства: прочность, влагостойкость,

морозостойкость, время схватывания и другие свойства. Так, например, для замедления процесса гидратации быстрогасящейся извести основным регулятором газовыделения и структурообразования является портландцемент. Для улучшения технологических характеристик такой извести в некоторых случаях используют жидкое стекло или двухводный гипс. Недостатками этих замедлителей является то, что они сдерживают процесс гидратации только в начальный период гашения, что в итоге снижает их эффективность и физико-химические свойства бетона.

Строительная практика располагает определенным опытом по применению добавок-замедлителей схватывания и твердения кальциевых вяжущих, таких как нитрилотриметиленфосфоновая кислота (НТФ), кормовая сахарная патока, сахар.

Наиболее распространенными замедлителями гидратации вяжущих являются некоторые поверхностно активные вещества (ПАВ), такие как сульфитно-спиртовая барда (ССБ), сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ) и другие.

Существенным является тот факт, что используемые промышленностью строительных материалов ПАВ являются отходами производства (нестандартизированными продуктами). Их свойства колеблются в значительных пределах, в результате чего свойства готовых изделий заранее нельзя предсказать.

Например, запатентованный в Японии замедлитель гидратации оксидов кальция и магния представляет собой эфир фосфорной кислоты с соединениям типа



где R – алифатический или ароматический радикал; R' – водород или метил; X – водород или щелочной метал; n = 0 - 15; a, b = 1 - 2 [4; 5].

Дороговизна подобных замедлителей, сложность и небезопасность получения (при получении замедлителя типа (I) используется окись этилена) значительно ограничивают применение их в промышленных масштабах.

По аналогичным причинам не используются вещества на основе сахаридов и продуктов их замещения.

Уникальные свойства комплексонов образовывать прочные водорастворимые комплексы с ионами металлов, простота модифицирования их молекулы с целью создания лигандов с заданными свойствами, значительная изученность этого класса соединений обусловили возможность применения комплексонов в самых различных областях науки.

Комплексоны, производные янтарной кислоты, способные замедлить скорость гидратации извести – это аддукты взаимодействия соли малеиновой кислоты с алифатическими диаминами или аммиаком. Простота технологии применения комплексонов,

доступность и невысокая стоимость исходных реагентов для синтеза выгодно отличают подобный класс соединений от других [2].

Механизму формирования гипсового камня большое внимание уделял академик П.А. Ребиндер [1]. Процесс формирования структуры, отличающийся различными размерами, формой кристаллов, а также характером их срастания, по теории Ребиндера, можно разделить на три стадии.

I. В течение индукционного периода, который продолжается до начала твердения, образуются не связанные между собой зародыши дигидрата. Добавка комплексона на этой стадии за счет образования комплексонатов кальция уменьшает скорость образования зародышей кристаллов.

II. Рост кристаллов в гипсовом тесте начинается после того, как появится достаточно большое количество зародышей дигидрата. Процессы растворения частиц вяжущего и выкристаллизовывания дигидрата продолжаются до полной гидратации полугидрата. Гипсовое тесто все больше теряет пластичность и уплотняется.

По мере роста кристаллов дигидрата и расхода воды на гидратацию образуются самые прочные кристаллизационные контакты срастания по границам зерен, которые обеспечивают жесткий кристаллический каркас гипсового камня. Рост кристаллов осуществляется путем последовательного зарастания слоев.

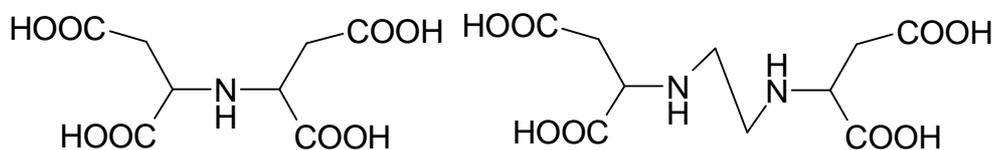
III. На этой стадии в затвердевшем, но еще влажном гипсе обычно протекают процессы перекристаллизации, связанные с растворением части дигидрата в жидких межкристаллических контактах. Следствием уменьшения количества межкристаллических контактов и связанного с этим увеличения количества кристаллов является уменьшение степени их срастания, что приводит к разрыхлению структуры и необратимому снижению прочности на 20–30%. Добавка комплексонов на третьей стадии замедляет процесс рекристаллизации, что в итоге позволяет сохранить более плотную упаковку кристаллов и, как следствие, более высокую механическую прочность.

Комплексоны, производные янтарной кислоты, не уступают традиционным комплексонам по координационной способности и в условиях живой природы быстро разрушаются с образованием усвояемых аминокислот [3]. Ввиду сложившейся неблагоприятной экологической обстановки, вызванной накоплением классических комплексонов в Мировом океане, это играет немаловажную роль.

1. Экспериментальная часть.

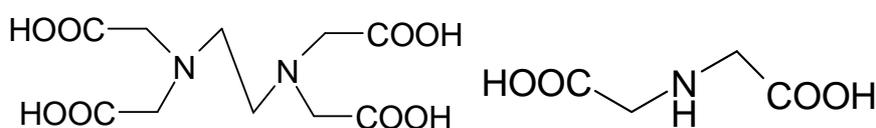
В качестве добавок, способных влиять на гидратацию гипса, выбраны следующие вещества: иминодиянтарная кислота и этилендиаминдиянтарная кислота, а также

классические комплексоны иминодиуксусная кислота и этилендиаминтетрауксусная кислота. В качестве добавок, способных влиять на гидратацию известковых вяжущих, выбраны следующие вещества: иминодиянтарная кислота, гексаметилендиаминдиянтарная кислота и этилендиаминдиянтарная кислота, а также классический комплексон иминодиуксусная кислота :



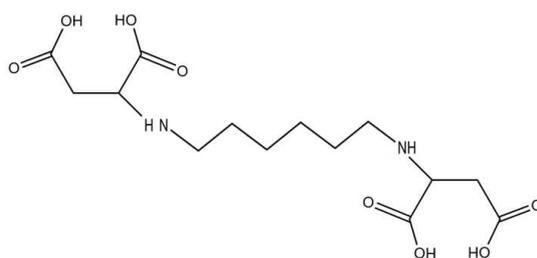
ИДЯК

ЭДЯК



ЭДТА

ИДУК



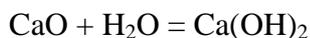
ГМДЯК

Для проведения исследований использован гипс марки Г-6Б II по ГОСТу 129-79.

Приготовление гипсового теста производилось в соответствии с ГОСТом – путем смешивания гипсового вяжущего с раствором затворения в соотношении 100:60 по массе. Для этого навеску, взятую на аналитических весах, растворяли в 120 мл воды в колбе на 200 мл. Масса навесок составляла 0,01; 0,02; 0,06; 0,1; 0,12 и 0,2 г , что в пересчете на процентное содержание составило 0,005; 0,01; 0,03; 0,05; 0,06 и 0,1% от массы гипса соответственно.

Для контрольных образцов смешивали 120 мл воды с 200 г гипса без добавления комплексона.

Реакция взаимодействия оксида кальция (негашеной извести) с водой описывается следующим химическим уравнением:



Реакция экзотермическая, на каждый килограмм прореагировавшего оксида кальция выход энергии равен 1 164 кДж.

Гидратация извести идет по коллоидно-химической схеме, аналогичной вышеописанной для гипса. В эксперименте известково-песчаное вяжущее имело активность 43%, $S_{уд}$ вяжущего 4530 $см^2/г$; песок, измельчаемый по мокрому способу, имел $S_{уд}$ вяжущего 2180 $см^2/г$; П – цемент марки М-500. Определение температуры гидратации проводили последовательно на известково-песчаном вяжущем (ИПВ), а затем на известково-песчано-цементном вяжущем ИПЦВ. Соблюдалось следующее соотношение компонентов: цемента 6,7, песка 73,3%, извести 20%, водотвердое отношение 0,46, температура воды затворения 25 °С. Добавки комплексонов вводили с водой затворения в количестве 0,6% от массы сухой смеси.

Изготовление мелких газобетонных блоков $\gamma = 700 \text{ кг/м}^3$ осуществляется при введении 50–75 $кг/м^3$ цемента. Поэтому предварительно определяли температуры гидратации смесей газобетона с содержанием цемента 50 $кг/м^3$ (7,15%), а затем с добавкой комплексонов в количестве 0,6% от сухих. Активность смеси поддерживали во всех опытах на уровне 20% за счет ИПВ, вода затворения имела температуру 25 °С.

Для образцов газобетонной смеси, содержащей добавку комплексона ИДЯК, было определено значение показателя прочности при сжатии. Получение готового изделия велось по стандартной технологии: после окончания периода гидратации и набора необходимой прочности массив разрезали и подвергали тепловлажностной обработке. Исследование проводилось на стандартных образцах – балках 4×4×16 см.

2. Результаты.

Результаты исследования влияния добавок комплексонов на процесс гидратации гипсового вяжущего представлены в таблице 1. Для образцов с использованием ИДЯК определен показатель прочности при сжатии. Измерения велись на Тверском комбинате строительных материалов № 2 (КСМ – 2).

Таблица 1 – Время схватывания гипса в зависимости от типа и количества комплексона

| Добавка комплексона, масс. % | Время схватывания в присутствии комплексона, мин | | | | Прочность при сжатии, МПа | |
|------------------------------|--|------|------|------|---------------------------|--|
| | ЭДТУК | ЭДЯК | ИДУК | ИДЯК | | |
| 0,005 | 26 | 30 | 29 | 67 | 25,2 | |
| 0,01 | 26 | 37 | 32 | 97 | 26,2 | |
| 0,03 | 27 | 49 | 45 | 217 | 28,5 | |
| 0,05 | 27 | 65 | 62 | 336 | 30,6 | |

| | | | | | |
|-------------------|----|----|----|-----|------|
| 0,06 | 28 | 79 | 70 | 395 | 33 |
| 0,1 | 29 | 91 | 83 | 632 | 32,6 |
| Контрольная проба | 26 | | | | 23 |

Результаты исследования влияния добавок комплексонов на процесс гидратации ИПВ и ИПЦВ представлены в таблицах 2 и 3. Характерной особенностью гидратации смесей в присутствии добавок комплексонов является наличие «периода торможения» гидратации – промежутка времени в начале процесса, в течение которого температура смеси практически не изменяется. Для образцов ИПЦВ с добавлением ИДЯК в количестве 0,6% определен показатель прочности при сжатии (таблица 4). Измерения велись на Тверском комбинате строительных материалов № 2 (КСМ – 2).

Таблица 2 – Влияние цемента в ИПВ без добавки комплексонов и с добавками в количестве 0,6% на величину периода торможения гидратации

| Состав | Добавка комплексона | Период торможения, с | Время достижения температуры 80 °С, с |
|----------|---------------------|----------------------|---------------------------------------|
| 1. ИПВ | нет | нет | 113 |
| 2. ИПВ | ИДУК, 0,6% | до 90 | 160 |
| 3. ИПВ | ГМДДЯК, 0,6% | до 120 | 200 |
| 4. ИПВ | ЭДДЯК, 0,6% | до 150 | 270 |
| 5. ИПВ | ИДЯК, 0,6% | до 180 | 315 |
| 6. ИПЦВ | нет | нет | 300 |
| 7. ИПЦВ | ИДУК, 0,6% | до 200 | 420 |
| 8. ИПЦВ | ГМДДЯК, 0,6% | до 250 | 510 |
| 9. ИПЦВ | ЭДДЯК, 0,6% | до 300 | 610 |
| 10. ИПЦВ | ИДЯК, 0,6% | до 345 | 675 |

Таблица 3 – Результаты замедления гидратации газобетонной смеси, в присутствии добавок комплексонов

| Состав смеси ИПЦВ | Кол-во цемента, % | Вводимый комплексон | Период торможения, с | Время достижения температуры 60 °С, с |
|-------------------|-------------------|---------------------|----------------------|---------------------------------------|
| 1 | 7,15 | нет | нет | 390 |
| 2 | 7,15 | ИДУК, 0,6% | 210 | 570 |
| 3 | 7,15 | ГМДДЯК, 0,6% | 480 | На 16 мин 53 °С |

| | | | | |
|---|------|-------------|-----|-----------------|
| 4 | 7,15 | ЭДДЯК, 0,6% | 560 | На 16 мин 45 °С |
| 5 | 7,15 | ИДЯК, 0,6% | 780 | На 16 мин 35 °С |

Таблица 4 – Результаты исследования показателя прочности при сжатии

| Состав | Добавка комплексона, % | R, кг/см ² |
|--------|------------------------|-----------------------|
| ИПЦВ | Нет | 61,9 |
| ИПЦВ | ИДЯК, 0,6% | 70,5 |

3. Обсуждение результатов.

Результаты исследования, приведенные в таблице 1, свидетельствуют об эффективности добавки комплексонов даже в микроколичествах.

При добавлении 0,06 мас.% ИДЯК время схватывания увеличивается более чем в 15 раз. Так, для марки Г-6 оно с 26 минут увеличивается до 7 часов, то есть практически достигает продолжительности рабочей смены на предприятии. Это позволяет высокопроизводительному оборудованию по производству гипсовых изделий работать всю смену на одном замесе, что приводит к уменьшению энергозатрат и упрощению процесса производства гипсовых изделий.

В пределах исследованных концентраций замедляющей добавки установлена линейная зависимость времени схватывания от количества введенного комплексона.

На основании данной зависимости возможно построение калибровочного графика с целью корректировки технологического времени переработки гипсового теста в сторону удлинения (если время пребывания теста в литьевой машине достаточно большое) или в сторону сокращения (если производственные площади не позволяют длительного выдерживания отлитого изделия до схватывания гипсового теста). Наряду с простотой синтеза, относительной дешевизной и экологической безвредностью выбранных комплексонов это дает им реальную возможность широкого использования в гипсолитейном производстве.

Полученные в результате исследований данные показывают, что совместное введение цемента и комплексонов не только увеличивает сроки гидратации извести и соответствующее ей повышение температуры смеси, но и благоприятно влияет на прочность готовой продукции.

Таким образом установлено, что изменением количества комплексонов можно в большей или меньшей степени задерживать интенсивное развитие гидратации извести и газобетонных смесей.

Повышение прочности готового изделия, полученного с добавкой комплексона, объясняется тем, что при замедлении скорости процесса гидратации замедляется процесс образования центров кристаллизации и их роста, что впоследствии приводит к более полному и упорядоченному срастанию кристаллов вяжущего.

Список литературы

1. Измайлова В.Н., Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. // Доклады Академии наук СССР. – 1956. – Т. 180. – № 3. – С. 425.
2. Никольский В.М. Особенности физико-химических свойств новых комплексонов моноаминного типа и их комплексов : автореф. докт. дисс. – Тверь, 2005. – 40 с.
3. Никольский В.М., Шаров С.В., Князева Н.Е. и др. Экологически чистые комплексоны, производные янтарной кислоты. XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, тезисы. – 2003. – Т. 2. – С. 136.
4. Патент № 57 – 10066 Япония. 1982 // Изобр. СССР и за рубежом. – 1982. – Вып. 54. – № 9. – С. 35.
5. Патент № 57 – 53302 Япония. 1983 // Изобр. СССР и за рубежом. – 1983. – Вып. 54. – № 6. – С. 53.

Рецензенты:

Каплунов Иван Александрович, доктор технических наук, профессор, генеральный директор малого инновационного предприятия «Фотоника», г. Тверь.

Никольский Виктор Михайлович, доктор химических наук, профессор, генеральный директор малой инновационной фирмы «АНДРОНИК», г. Тверь.