

**Для цитирования:**

Елесин М.А., Бердов Г.И. Исследование гидратации минералов портландцемента в известково-серном затворителе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 54-58.

**For citation:**

Elesin M.A., Berdov G.I. Hydration study of portland cement minerals in limy-sulfur tempere. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 54-58.

УДК 544.22

**М.А. Елесин, Г.И. Бердов**

Михаил Анатольевич Елесин, (✉)

Кафедра строительства и теплогазоводоснабжения, Норильский государственный индустриальный институт, ул. 50 лет Октября, 7, Норильск, Российская Федерация, 663310

E-mail: ema0674@mail.ru (✉)

Геннадий Ильич Бердов

Кафедра строительных материалов и специальных технологий, Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, ул. Тургенева, 159, Новосибирск, Российская Федерация, 630008

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ МИНЕРАЛОВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В ИЗВЕСТКОВО-СЕРНОМ ЗАТВОРИТЕЛЕ**

*Исследовано взаимодействие минералов портландцемента: алита, белита, алюмоферрита с известково-серным затворителем. Установлено повышенное при гидратации минералов содержание  $\text{SiO}_2$  в жидкой фазе, ускорение процесса гидратации. Прочность цементных материалов могла быть повышена на 20-40% при использовании такого затворителя с концентрацией серы до 180 г/л.*

**Ключевые слова:** портландцемент, клинкерные минералы, алит, белит, алюмоферрит, редокс-потенциал, механическая прочность

**M.A. Elesin, G.I. Berdov**

Mikhail A. Elesin (✉)

Department of Building and Heat-Gas-Water Supply, Norilsk Industrial Institute, 50 years of October str., 7, Norilsk, 663310, Russia

E-mail: ema0674@mail.ru (✉)

Gennady I. Berdov

Department of Building Materials and Special Technologies, Novosibirsk State Architectural-Building University, Turgenev str., 159, Novosibirsk, 630008, Russia

**HYDRATION STUDY OF PORTLAND CEMENT MINERALS IN LIMY-SULFUR TEMPERE**

*The interaction of minerals of the Portland cement (alite, belite, aluminoferrite) was studied with a limy-sulfur tempere. Higher  $\text{SiO}_2$  content in a liquid phase was established at hydration as well as hydration process acceleration. The strength of cement materials could be increased by 20-40% at application of such tempere with sulfur concentration of 180 g/l.*

**Key words:** Portland cement, clinker minerals, alite, belite, alumina ferrite, redox potential, mechanical strength

Для интенсификации процесса гидратации портландцемента и повышения прочности цементного камня используют различные добавки, в том числе введение электролитов [1, 2]. Из числа водорастворимых солей кальция к ним относится полисульфид, используемый для повышения прочности бетона [3-5].

Рекомендуемая добавка на основе полисульфида кальция, в сущности, является комплексной. Она представлена эквимолекулярной смесью в растворе полисульфида и тиосульфата кальция [6, 7]. Известково-серный затворитель (ИСЗ) образуется путем гидротермальной обработки элементарной серы и гидроксида кальция. Ограниченность информации не позволяет в полной мере судить о механизме эффективности добавки в технологии портландцементных бетонов и растворов.

Целью исследования является установление особенности взаимодействия клинкерных минералов с известково-серным затворителем.

Важной особенностью известково-серного затворителя, содержащего ионы  $S_n^{2-}$  и  $S_2O_3^{2-}$ , является его способность восстанавливать металлы, переводя их в состояние с низшей степенью окисления и, тем самым, вызывать деструкцию кристаллических решеток минералов [8, 9]. Облегчая растворение минералов, полисульфид кальция  $CaS_n$ , составляющий основу препарата ИСЗ, непосредственно не вступает в реакцию с ними, но под действием гидратационных процессов подвержен химическому превращению в тиосульфат  $CaS_2O_3$ . Стабилизация рН жидкой фазы на более низком уровне воздействует на гидратацию цемента, на состав и механизм формирования структуры цементного камня.

Вследствие низкой степени гидролиза полисульфида  $CaS_n$ , величина рН известково-серного отвара, полученного при растворении порошковой серы в гидроксиде кальция при исчерпании последнего в реакции, находится на уровне 9,7-10,5. Редокс-потенциал такого раствора находится на уровне -600 мВ по водородной шкале, т.е. весьма значителен. При этом величина рН ИСЗ обусловлена низкой степенью гидролиза полисульфида  $CaS_n$ , а величина редокс-потенциала – наличием в ИСЗ полисульфид- и тиосульфат-ионов. Поскольку по ходу процесса тиосульфат активно взаимодействует с гидратирующимся алюминатом кальция, его концентрация в жидкой фазе стабилизируется на низком уровне. Конверсия полисульфида включает последовательность чередующихся циклов продуцирования его, при этом в каждом последующем цикле на более низком уровне его содержания в системе. Таких циклов конверсии

насыщенного полисульфидом раствора до его следовых концентраций может быть 12-14. Поэтому при гидратации Eh-потенциал обусловлен преимущественно полисульфид-ионом.

Портландцемент представляет собой сложную многофазную систему. Основными фазами его являются силикаты (алит –  $3CaO \cdot SiO_2$ , белит –  $2CaO \cdot SiO_2$ ) и алюминаты ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ ,  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ) кальция. В данной работе исследованы индивидуальные клинкерные минералы: алит, белит и алюмоферрит. Минералы получены с Подольского опытного завода. Их удельная поверхность составила около  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Известково-серный затворитель получали взаимодействием элементарной серы с нагретой до  $95^\circ\text{C}$  суспензии  $Ca(OH)_2$ . Растворение элементарной серы проводили до полного ее исчерпания в растворе. Содержание серы в ИСЗ составило 0,4-0,7 г/л. Водотвердое соотношение исследованных суспензий клинкерных минералов составляло 0,6.

Измерение редокс-потенциала Eh и водородного показателя рН осуществляли посредством, соответственно, платинового и стеклянного электродов, хлоридсеребряного электрода сравнения и иономера ЭВ-74. Концентрации кремния и алюминия в пробах определяли прямым фотоколориметрическим методом по ГОСТ 5382-91.

Опыты проводили в активном гидродинамическом режиме на границе твердой и жидкой фазы, обеспечиваемом при повышенном отношении Ж:Т механическим перемешиванием пропеллерной мешалкой (200 об/мин). Это позволяло поддерживать минеральную фракцию во взвешенном состоянии в виде однородной суспензии. Результаты опытов приведены на рис. 1-5.

При гидратации исследованных минералов наблюдается заметное снижение уровня рН в опытах с ИСЗ, по сравнению с водой несмотря на малые концентрации в затворителе полисульфида  $CaS_n$  (рис. 1).

Во всех случаях Eh-потенциал (рис. 2), измеряемый в момент начала перемешивания, находится в области максимальных отрицательных значений практически на уровне, соответствующем потенциалу исходного ИСЗ. С развитием гидратации и по мере исчерпания в жидкой фазе полисульфида  $CaS_n$  потенциал вырастает до уровня, характерного для системы «минерал – вода».

Для рН и Eh как в опытах с водой, так и с ИСЗ, за очередным пиком роста значения непременно следует спад. Такой характер поведения системы дает основание считать процесс с кинетической точки зрения протекающим в режиме автоколебания диффузионного сопротивления в гелевой оболочке с обратной связью по осмотиче-

скому давлению, возникающему вследствие нарастания у реакционной поверхности во внутренней зоне концентрации гидроксида  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и других продуктов протолиза.

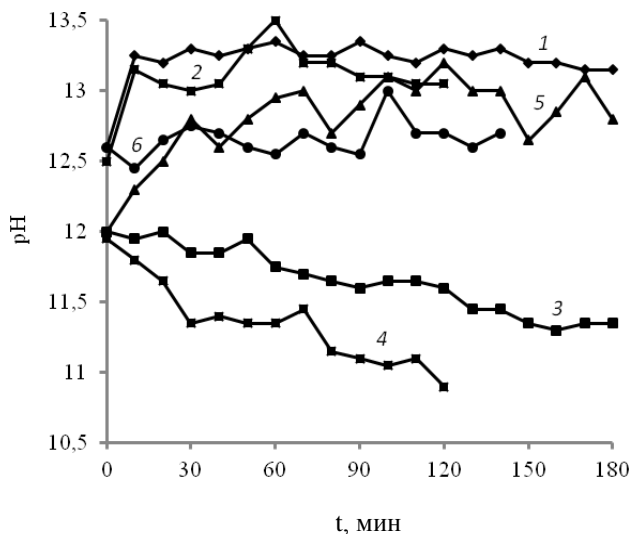


Рис. 1. Кривые стабилизации pH с течением гидратации компонентов портландцемента в зависимости от концентрации серы в затворителе: 1 – алит в воде; 2 – алит в ИСО ( $C_{\text{Собшч}} = 0,7 \text{ г/л}$ ); 3 – белит в воде; 4 – белит в ИСО ( $C_{\text{Собшч}} = 0,4 \text{ г/л}$ ); 5 – алюмоферрит в воде; 6 – алюмоферрит в ИСО ( $C_{\text{Собшч}} = 0,7 \text{ г/л}$ )

Fig. 1. Curves of pH stabilization at Portland cement components at hydration depending on the concentration of sulfur in a mixture: 1 – alite in water; 2 – alite in ISO ( $C_{\text{Sobsch}} = 0.7 \text{ g/l}$ ); 3 – belite in water; 4 – belite in ISO ( $C_{\text{Sobsch}} = 0.4 \text{ g/l}$ ); 5 – alumina ferrite in water; 6 – alumina ferrite in ISO ( $C_{\text{Sobsch}} = 0.7 \text{ g/l}$ )

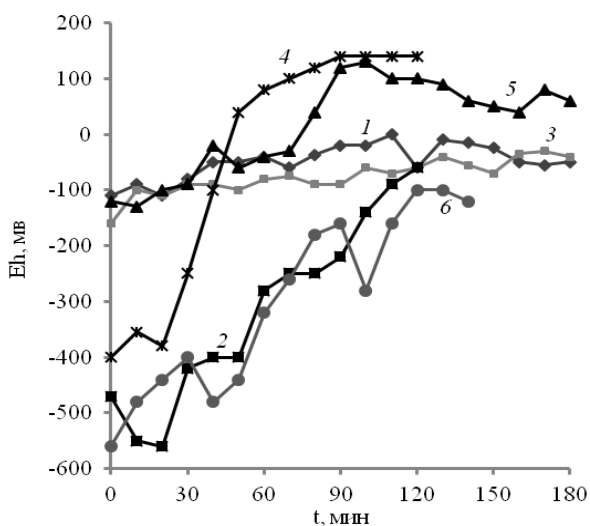


Рис. 2. Изменение редокс-потенциала  $E_n$  при гидратации минералов портландцемента с различной концентрацией серы в затворителе: 1 – алит в воде; 2 – алит в ИСЗ ( $C_{\text{Собшч}} = 0,7 \text{ г/л}$ ); 3 – белит в воде; 4 – белит в ИСЗ ( $C_{\text{Собшч}} = 0,4 \text{ г/л}$ ); 5 – алюмоферрит в воде; 6 – алюмоферрит в ИСЗ ( $C_{\text{Собшч}} = 0,7 \text{ г/л}$ )

Fig. 2. Change in redox-potential,  $E_n$ , at hydration of minerals of Portland cement with various concentrations of sulfur in a mixture: 1 – alite in water; 2 – alite in an artificial satellite ( $C_{\text{Sgen}} = 0.7 \text{ g/l}$ ); 3 – belite in water; 4 – belite in an artificial satellite ( $C_{\text{Sgen}} = 0.4 \text{ g/l}$ ); 5 – aluminum ferrite in water; 6 – aluminum ferrite in an artificial satellite ( $C_{\text{Sgen}} = 0.7 \text{ g/l}$ )

Такой механизм изменений легко улавливаемых потенциометрических величин объясняет роль малых концентраций ИСЗ как добавки, улучшающей показатель степени гидратации клинкерных минералов.

Особенностью гидратации клинкерных минералов в ИСЗ является высокая (более чем на порядок числовых значений в сравнении с опытами без добавки) концентрация кремнезема в растворе (рис. 3). После 180 мин обработки алита в ИСЗ она составляет  $\sim 700 \text{ мг/л}$  против  $10\text{--}15 \text{ мг/л}$  для случая без добавки ИСЗ, что соответствует 75% степени гидратации.

На рис. 4 показано накопление в жидкой фазе с течением гидратации продуктов протолиза алюмоферрита (оксида алюминия кр. 1 и 2 и железа – кр. 3).

При гидратации алюмоферрита в ИСЗ наблюдается накопление высоких концентраций оксида железа в жидкой фазе, не характерное для случая гидратации его в воде. Железо в растворе обнаруживается в виде анионного тиосульфатного комплекса  $\text{Fe}(\text{II})$ .

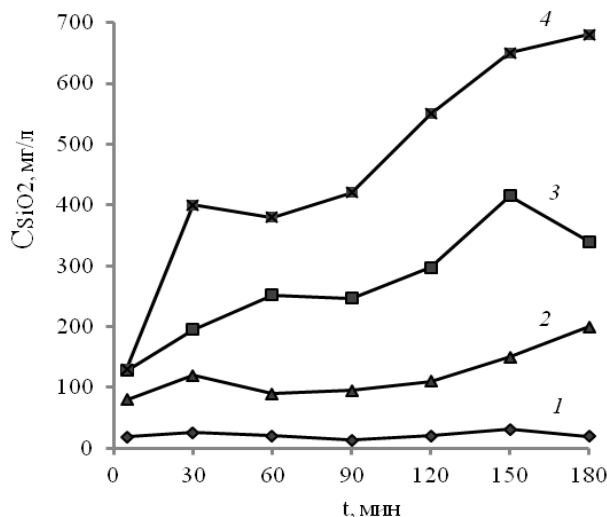


Рис. 3. Изменение концентрации кремнезема с течением гидратации компонентов портландцемента в ИСЗ: 1 – алит в воде; 2 – алит в ИСЗ ( $C_{\text{Собшч}} = 0,7 \text{ г/л}$ ); 3 – белит в воде; 4 – белит в ИСЗ ( $C_{\text{Собшч}} = 0,4 \text{ г/л}$ )

Fig. 3. Change in concentration of silicon dioxide at hydration of components of Portland cement in an artificial satellite: 1 – alite in water; 2 – alite in an artificial satellite ( $C_{\text{Sgen}} = 0.7 \text{ g/l}$ ); 3 – belite in water; 4 – belite in an artificial satellite ( $C_{\text{Sgen}} = 0.4 \text{ g/l}$ )

О характере взаимодействия полисульфида и тиосульфата кальция в общих чертах можно судить по кривым концентраций  $S_{\text{поли}}$  и  $S_{\text{тио}}$  при гидратации мономинеральных фракций. Так тиосульфатная сера легко усваивается до следовых концентраций при обработке фракции алюмоферрита, и с течением времени стабилизируется на

уровне исходных концентраций в случае с алитом и белитом (рис. 4, кр. 1, 2). Напротив, полисульфид  $\text{CaS}_n$  активно усваивается в системе с алитом и алюмоферритом (рис. 5, кр. 1, 3) и вытекает в случае с белитом (кр. 2).

Таким образом, влияние ИСЗ на процесс гидратации включает в себя различные аспекты физического и химического действия полисульфида кальция порознь и в сочетании с тиосульфатом, введенным в систему изначально и образующимся в качестве промежуточного продукта.

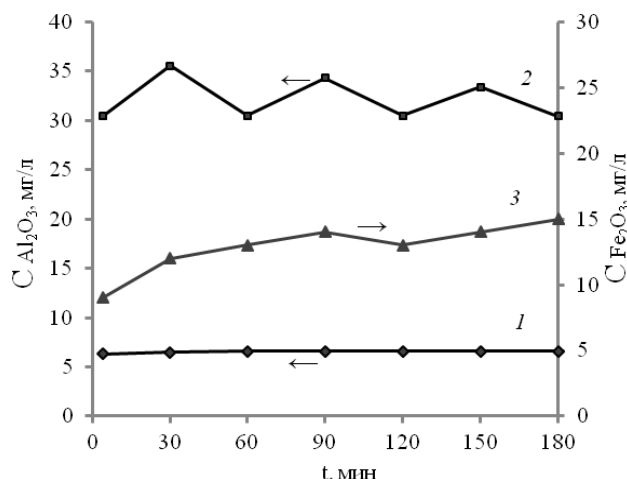


Рис. 4. Концентрация в жидкой среде оксидов алюминия и железа, гидратации алюмоферрита в воде и в известково-серном затворителе: 1 – в воде; 2,3 – в ИСЗ ( $C_{\text{Собш}} = 0,7 \text{ г/л}$ )

Fig. 4. Concentration in a liquid environment of oxides of aluminum and iron and hydration of aluminum ferrite in water and in a limy and sulfur temper: 1 – in water; 2,3 – in artificial satellite ( $C_{\text{Sgen}} = 0.7 \text{ g/l}$ )

Установленные особенности взаимодействия клинкерных минералов с известково-серным затворителем показывают возможность интенсификации гидратационного твердения портландцемента при его затворении ИСЗ. Это обеспечивает существенное увеличение прочности цементного камня и бетона при использовании ИСЗ (таблица). Состав исследуемых образцов бетона В40: вяжущее – 16,8%; щебень – 49,8%, песок – 25,5%, затворитель – 7,9%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Гувалов А.А.** // Техника и технология силикатов. 2011. Т. 18. № 3. С. 24–27.
2. **Spitatos N., Page M., Mailva nam N.** Superplasticizers for concrete: fundamentals, technology and practice. Quebec. Canada. 2006. 322 p.
3. Патент США 4193811. C04B7/02. Оpubл. 18.03.1980. № 4. С.12-14.
4. Патент США 4198245. C04B7/02. Оpubл. 15.04.81. № 5. С.10-12.

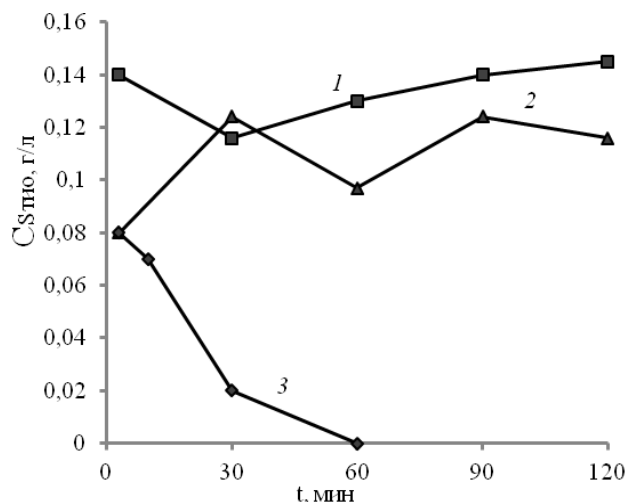


Рис. 5. Изменение концентрации в жидкой фазе тиосульфатной серы при гидратации клинкерных минералов в известково-серном затворителе: 1 – алит в ИСЗ ( $C_{\text{Собш}} = 0,7 \text{ г/л}$ ); 2 – белит в ИСЗ ( $C_{\text{Собш}} = 0,4 \text{ г/л}$ ); 3 – алюмоферрит в ИСЗ ( $C_{\text{Собш}} = 0,7 \text{ г/л}$ )

Fig. 5. Change in concentration in a liquid phase of thiosulfate sulfur at hydration of brick minerals in a limy and sulfur temper: 1 – alite in an artificial satellite ( $C_{\text{Sgen}} = 0.7 \text{ g/l}$ ); 2 – belite in an artificial satellite ( $C_{\text{Sgen}} = 0.4 \text{ g/l}$ ); 3 – aluminum ferrite in an artificial satellite ( $C_{\text{Sgen}} = 0.7 \text{ g/l}$ )

Таблица

**Прочность при сжатии образцов цементного камня и бетона, полученных с использованием ИСЗ**  
**Table. Strenght at compression of samples of cement stone and concrete obtained with artificial satellite using**

Образец	Ж/Ц	Начало схватывания, ч:мин	Конец схватывания, ч:мин	R <sub>сж</sub> МПа, через		
				3 сут	7 сут	28 сут
Цементный камень	Затворитель - вода (контрольный опыт)					
	0,25	2:30	3:42	25,3	38,1	60,4
	Затворитель – ИСО (180 г/л)					
	0,40	2:25	3:30	44,0	55,6	78,6
Бетон В40	Затворитель - вода (контрольный опыт)					
	0,40	2:45	3:45	10,5	20,9	38,8
	Затворитель – ИСО (180 г/л)					
	0,40	2:10	3:10	23,7	34,6	54,2

#### REFERENCES

1. **Guvalov A.A.** // Tekhnika i tekhnologiya silikatov. 2011. V. 18. N 3. P. 24-27 (in Russian).
2. **Spitatos N., Page M., Mailva nam N.** Superplasticizers for concrete: fundamentals, technology and practice. Quebec. Canada. 2006. 322 p.
3. US Patent 4193811 USA. C04B7/02. Publish. 18.03.1980. N 4. P. 12-14.
4. US Patent 4198245. C04B7/02. Publish. 15.04.81. N 5. P. 10-12.

5. Патент США 4193809. C04B7/02 Оpubл. 18.03.82. № 4. С. 20-22.
6. **Елесин М.А.** // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. Вып. 6. С. 1069-1072.
7. **Елесин М.А., Павлов А.В., Бердов Г.И., Mashkin Н.А., Оглезнева И.М.** // Журн. прикл. химия. 2002. Т. 75. Вып. 6. С. 903-907.
8. **Ботвиньева И.П., Низамутдинов А.Р., Умнова Е.В., Елесин М.А.** // Вестн. гражданских инженеров. 2013. №2 (37). С. 141-146.
9. **Mashkin Н.А., Елесин М.А., Низамутдинов А.Р., Ботвиньева И.П.** // Изв. вузов. Строительство. 2013. № 6. С. 16-21.
5. US Patent 4193809. C04B7/02. Publish. 18.03.82. N 4. P. 20-22.
6. **Elesin M.A.** // Zhurn. Prikl. Khim. 1996. V. 69. N 6. P. 1069-1072 (in Russia).
7. **Elesin M.A., Pavlov A.V., Berdov G.I., Mashkin N.A., Oglezneva I.M.** // Zhurn. Prikl. Khim. 2002. V. 75. N 6. P. 903-907 (in Russian).
8. **Botvinyeva I.P., Nizamutdinov A.R., Umnova E.V., Elesin M.A.** // Vestn. Grazhdanskikh Inzhenerov. 2013. N 2 (37). P. 141-146 (in Russian).
9. **Mashkin N.A., Elesin M.A., Nizamutdinov A.R., Botvinyeva I.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Stroitelstvo. 2013. N 6. P. 16-21 (in Russian).

*Поступила в редакцию 29.09.2014  
Принята к опубликованию 12.01.2016*

*Received 29.09.2014  
Accepted 12.01.2016*