

УДК 691.542.001.24

П.И. ЮХНЕВСКИЙ

**ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕХАНИЗМА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРЕХКАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМИНАТА
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИМИ
ДОБАВКАМИ**

Предложен метод термохимических расчетов для рационального назначения компонентов комплексной химической добавки. Термохимические расчеты позволяют определить приоритетность протекания реакций, последовательность или параллельность протекания. Для проведения термохимических расчетов необходимо составить реакцию взаимодействия компонентов системы и обладать значениями энтальпий (теплот образования) исходных и конечных продуктов. Теплоты образования исходных продуктов приведены в справочниках, а конечных органоминеральных фаз могут быть получены квантово-химическими или другими расчетами. На примере термохимических расчетов взаимодействия трехкальцевого алюмината портландцемента с сульфатсодержащими добавками: сульфатом натрия, гипсом и полинафталинсульфонатным суперпластификатором (ПНС) С-3 показано, что реакции взаимодействия C_3A экзотермичные, но с добавкой ПНС реакция протекает с большим тепловым эффектом и является приоритетной.

Ключевые слова: сульфатсодержащие добавки, трехкальцевый алюминат, термохимические расчеты.

DOI 10.32683/0536-1052-2018-718-10-30-36

Для улучшения свойств бетонных смесей и затвердевшего бетона в технологии бетонов широко применяют различные химические добавки, в том числе сульфатсодержащие: электролиты, пластифицирующие, а также комплексные. Это дает возможность улучшить строительно-технологические свойства бетонов за счет использования явления адсорбционного модифицирования продуктов гидратации цемента [1]. На основе современных представлений физикохимии поверхностных явлений и теории контактных взаимодействий установлено, что направленное регулирование параметров взаимодействия цемента с водой – это обязательное условие создания вяжущих и бетонов с заданными свойствами. Химические добавки обеспечивают технологические и технические эффекты, в том числе сохраняемость подвижности во времени. Известно, что длительное сохранение высокопластичного состояния цементных систем может быть достигнуто только при наличии в жидкой фазе избытка суперпластификатора. Таким образом, с химической точки зрения задача сводится к обеспечению селективного ингибирования гидратации и начального структурообразования алюминатных фаз портландцемента при отсутствии (или минимизации) влияния на силикатные фазы.

Совместимость системы «цемент–суперпластификатор–ускоритель твердения» представляет собой очень важную проблему в технологии бетона

© Юхневский П.И., 2018

[2, 3]. Известно, что один тип цемента с такой комплексной добавкой демонстрирует хорошие результаты в части подвижности смеси и ее сохраняемости, тогда как другой проявляет слабую пластификацию или плохую сохраняемость подвижности смеси [4].

Целый ряд пластифицирующих добавок в бетоны является сульфатсодержащим, поскольку имеет активную сульфогруппу. Сюда следует отнести добавки на основе алкилнафталинсульфонатов (добавки типа С-3, СМФ), алкилмеламинсульфонатов (мельмент), алкилсульфонатов (ЛСТ), алкиларилсульфонатов и др. [5]. Кроме того, некоторые пластификаторы, например, нафталинформальдегидный суперпластификатор С-3, содержат в своем составе до 15 % сульфата натрия [6] и существуют различные мнения относительно его роли и допустимого содержания. Так, в работе [7] указывается, что комплексная добавка С-3 + Na_2SO_4 при различных В/Ц практически не влияет на прочность, и делается вывод о несовместимости компонентов данного комплексного модификатора.

Известно, что пластификация цементных систем обусловлена адсорбцией молекул химических добавок на продуктах гидратации цемента. Наиболее быстрогидратирующейся фазой клинкера является C_3A , при этом алюмосодержащие фазы обладают также наибольшей активностью по отношению к пластифицирующим добавкам. Гидратирующийся C_3A может взаимодействовать как с сульфат-анионом добавки электролита, так и с сульфогруппой добавки пластификатора. Эти процессы являются конкурирующими. Высокая подвижность пластифицированной бетонной смеси может быть обеспечена только при наличии в жидкой фазе достаточного количества суперпластификатора. Как показано в работах [6, 8, 9], добавка сульфата натрия в разумных пределах повышает эффективность действия нафталинформальдегидных суперпластификаторов, в частности, растет подвижность и сохраняемость бетонной смеси.

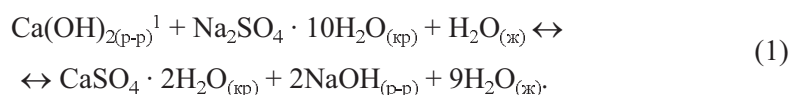
Кроме того, различные по эффективности пластификации сульфатсодержащие добавки по-разному влияют и на сохраняемость бетонной смеси. Как установлено [10], бетонные смеси одинаковой подвижности с суперпластификатором (СП) на меламинформальдегидной или нафталинформальдегидной основе теряют подвижность быстрее, чем с СП на основе модифицированных лигносульфонатов. По скорости адсорбции пластификаторы располагаются в ряд: лигносульфонаты > нафталинформальдегидный СП > меламинформальдегидный СП, в то время как общее количество адсорбированного вещества оказывается максимальным для нафталинформальдегидного СП [1].

Как показано нами ранее [5, 11], эффективность взаимодействия химических добавок пластификаторов с гидратирующимися минералами цемента может быть оценена по энергии комплексообразования. В тех случаях, когда продукты реакции могут быть представлены разными соединениями, что наблюдается при гидратации алюминатных и силикатных фаз портландцемента, с помощью термохимических расчетов удастся установить, какая из реакций в данных условиях предпочтительнее и как изменить условия, чтобы получить конечные продукты заданного качества. Для определения сложной картины гидратационного твердения вяжущих с химическими

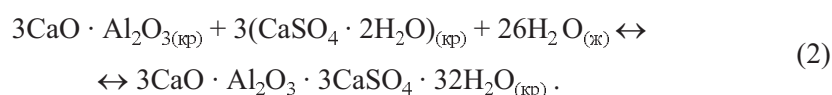
добавками важно установить, протекают ли процессы как параллельные, последовательные или последовательно-параллельные, а также каковы промежуточные стадии реакций.

В настоящей статье рассмотрим особенности в механизме действия сульфатсодержащей добавки полинафталинсульфонатного суперпластификатора С-3, сульфата натрия и гипса с позиций их термохимических реакций с трехкальциевым алюминатом в цементном тесте.

Вначале выясним особенности механизма взаимодействия сульфата натрия с гидратирующимся цементным тестом. Поскольку безводный Na_2SO_4 устойчив только выше температуры $32,384\text{ }^\circ\text{C}$, ниже этой температуры в присутствии воды образуется кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Запишем реакцию взаимодействия кристаллогидрата сульфата натрия с гидроксидом кальция, выделяющимся при гидратации C_3S по схеме



Выделяющийся при этом мелкодисперсный гипс реагирует в дальнейшем с алюминатными компонентами цементного клинкера



Таким образом, в реакцию вступают только анионы добавок, тогда как катионы сохраняются в поровой жидкости, увеличивают содержание щелочей и влияют на растворимость компонентов клинкера.

Используя следствие из закона Гесса [12], согласно которому тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот (энтальпий) образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот (энтальпий) образования исходных веществ, применительно к уравнению (1) запишем формулу для расчета теплового эффекта реакции

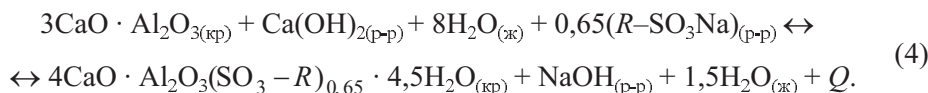
$$\begin{aligned} \Delta H = (\Delta H_{f\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} + 2\Delta H_{f\text{NaOH}} + 9\Delta H_{f\text{H}_2\text{O}}) - \\ - (\Delta H_{f\text{Ca}(\text{OH})_2} + \Delta H_{f\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} + 9\Delta H_{f\text{H}_2\text{O}}). \end{aligned} \quad (3)$$

Пользуясь данными стандартных теплот образования простых веществ [12], получаем в результате расчета величину теплового эффекта реакции (1) $\Delta H = 80,4$ кДж/моль, реакция эндотермическая. В свою очередь тепловой эффект по реакции (2) образования этtringита по аналогии составляет $\Delta H = -447,9$ кДж/моль, реакция экзотермическая.

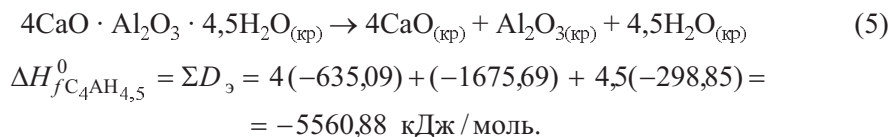
По данным [13], адсорбция полинафталинсульфонатов натрия (ПНС) на C_3A идет одновременно с фазообразованием и намного больше, чем на гидроалюминатах. Из двух конкурентных процессов: $\text{C}_3\text{A} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_3\text{A} + \text{R-SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ преимущественно протекает последний с образованием интеркаляционных структур гидроалюминатов кальция, когда молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) встраиваются в кристаллическую

¹ Р-р, кр, ж – агрегатное состояние вещества: соответственно раствор, кристаллы и жидкость, для которого принималась энтальпия образования при расчете теплового эффекта реакции.

решетку гидроалюмината, вытесняя молекулы воды. С увеличением молекулярной массы ПАВ в новообразованиях растет содержание гидратной воды и элементарных звеньев ПНС. Используя данные работы [14], запишем (с некоторыми допущениями) реакцию взаимодействия C_3A и ПНС в щелочной среде (для ПНС с $n = 4$)



Чтобы определить тепловой эффект реакции, необходимо вычислить энтальпию образования новой органоминеральной фазы. Так как данные в литературе отсутствуют, воспользуемся методом структурной аналогии [15] и рассчитаем энтальпию образования $C_4AH_{4,5}$. Метод допускает равенство долей энергии одной или нескольких связей, а также отдельных структурных групп в одинаковых по структуре и принадлежащих к одной системе соединениях. За аналог примем C_3AH_6 , а в качестве структурных единиц CaO , Al_2O_3 и H_2O . Тогда согласно [15], рассчитаем энтальпию образования $C_4AH_{4,5}$

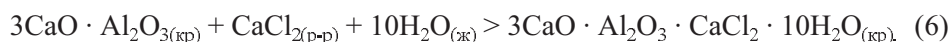


Для сравнения, энтальпия образования C_3AH_6 по справочным данным $\Delta H_f^0 = -5545,47$ кДж/моль, а рассчитанная этим методом $\Delta H_f^0 = -5374,06$ кДж/моль, т.е. ошибка составляет 3 %.

Теперь учтем 0,65 элементарного звена ПНС [13] в продукте реакции (4). Ранее [14] нами квантово-химическими расчетами была определена энтальпия образования добавки ПНС в зависимости от степени поликонденсации: для $n = 4$ $\Delta H_f^0 = -1788,70$ кДж/моль. Тогда $0,65 \cdot (-1788,70) = -1162,7$ кДж/моль, а суммарная энтальпия органоминеральной фазы с добавкой ПНС составит $\Delta H_f^0 = -5378,39$ кДж/моль и тепловой эффект реакции (4) $\Delta H = -1762,34$ кДж/моль. Реакция экзотермическая.

Таким образом, обе реакции взаимодействия трехкальциевого алюмината с сульфатом натрия и суперпластификатором ПНС являются экзотермическими, протекают примерно с одинаковым тепловым эффектом. Однако реакция с добавкой ПНС является более предпочтительной, поскольку происходит в одну стадию (в отличие от сульфата натрия, где первая стадия реакции даже эндотермическая).

Для сравнения рассчитаем тепловой эффект реакции взаимодействия хлорида кальция с трехкальциевым алюминатом. Реакция взаимодействия может быть представлена в виде



Энтальпия образования гидрохлоралюмината кальция по методу [15] составит $\Delta H_f^0 = -7364/76$ кДж/моль, а тепловой эффект реакции (6) $\Delta H = 41,57$ кДж/моль, т.е. реакция эндотермическая, требует подвода теплоты

и не может конкурировать с реакциями взаимодействия вышеприведенных сульфатсодержащих добавок.

Заключение. Термохимическими расчетами установлено, что в данных условиях предпочтительной является реакция $C_3A + ПНС$. Сульфат натрия параллельно взаимодействует с C_3A , снижает уровень расходования суперпластификатора на образование органоминеральных фаз, одновременно способствует повышению основного эффекта действия добавки суперпластификатора.

Термохимические расчеты позволяют определить последовательность или параллельность протекания химических реакций, правильно подобрать компоненты в составе комплексной добавки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. 2-е изд., перераб. и доп. / Технопроект. М., 1998. 768 с.
2. Коровкин М.О., Калашников В.И., Ершкіна Н.А. Эффективность суперпластификаторов и методология ее оценки. Пенза: Изд-во ПГУАС, 2012. 143 с.
3. Васильев А.С., Барабанщиков Ю.Г. Эффективность добавок-ускорителей схватывания и твердения для торкрет-бетона // Инженерно-строительный журнал. 2012. № 8. С. 72–78.
4. Гувалов А.А., Кузнецова Т.В. Управление сохраняемостью подвижности бетона регулированием состава модификатора // Техника и технология силикатов. 2012. № 1. С. 7–10.
5. Юхневский П.И. О взаимосвязи характеристик молекулярной структуры химических добавок-пластификаторов с их эффективностью в цементных композициях // Наука и техника. 2012. № 1. С. 48–51.
6. Вовк А.И. Суперпластификаторы в бетоне: еще раз о сульфате натрия, наноструктурах и эффективности // Технологии бетонов. 2009. № 5. С.18–21.
7. Чистяков В.В., Гоц В.И., Гелевера А.Г., Дударь М.И., Шилюк П.С. Гидратация и структурообразование цементных систем с добавками акрилатов // Труды 2-й Всероссийской (Международной) конференции «Бетон и железобетон – пути развития». М.: НИИЖБ, 2005. Т. 6. С. 164–171.
8. Spiratos N., Page M., Mailvaganam N.O., Malhotra V.M., Jolicoeur C. Superplasticizers for concrete. Fundamentals, technology and practice. Ottawa, Canada, 2003. 322 p.
9. Гувалов А.А. Управление структурообразованием цементных систем с полифункциональными суперпластификаторами // Техника и технология силикатов. 2011. Т. 18, № 3. С. 24–27.
10. Hattory K. Experiences with mighty superplasticizers in Japan // Superplasticizers in Concrete, Amer. Concr. Inst. 1979. SP-62. P. 37–66.
11. Юхневский П.И. Термохимия реакций взаимодействия сульфатов натрия и алюминия с компонентами гидратирующегося портландцемента // Наука и техника. 2018. Т. 17, № 2. С. 142–145.
12. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
13. Вовк А.И. Гидратация трехкальциевого алюмината C_3A и смесей C_3A -гипс в присутствии ПАВ: адсорбция или поверхностное фазообразование? // Коллоид. журн. 2000. Т. 62, № 1. С. 31–38.

14. Ю х н е в с к и й П.И. Определение структурных и энергетических характеристик молекул пластифицирующих добавок С-3 и ЛСТ в зависимости от степени поликонденсации // Технологии бетонов. 2010. № 1-2. С. 33–35.
15. М ч е д л о в - П е т р о с я н О.П., Б а б у ш к и н В.И. О роли структурной аналогии и стехиометрии при термодинамическом исследовании силикатов // Кристаллография. 1961. Т. 6, вып. 6. С. 933–936.

Юхневский Павел Иванович, д-р техн. наук, доц.;

E-mail: sawa1950@mail.ru

Белорусский национальный технический университет, г. Минск

Республика Беларусь

Получено 12.09.18

Yukhnevskiy Pavel Ivanovich, DSc, Ass. Professor;

E-mail: sawa1950@mail.ru

Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

THERMOCHEMICAL ESTIMATION OF THE MECHANISM OF THE INTERACTION OF THE THREE-CALCIC ALUMINATE OF THE PORTLAND CEMENT WITH SULFATO-CONTAINING ADDITIVES

A method of thermochemical calculations for the rational use of the components of an integrated chemical additive is proposed. Thermochemical calculations allow to determine the priority of the reactions, the sequence or parallelism of the course. For carrying out thermochemical calculations, it is necessary to compose the reaction of interaction between the components of the system and to have the values of enthalpies (heats of formation) of the initial and final products. The heats of formation of the initial products are given in reference books, and the final organic-mineral phases can be obtained by quantum-chemical or other calculations. Using thermochemical calculations as an example, the interaction of tricalcium aluminate of Portland cement with sulfate-containing additives: sodium sulfate, gypsum and polynaphthalene sulfonate super plasticizer C-3 shows that the C_3A interaction reactions are exothermic, but with the addition of PNS, the reaction proceeds with a high thermal effect and is a priority.

Key words: sulfate-containing additives, tricalcium aluminate, thermochemical calculations.

REFERENCES

1. B a t r a k o v V.G. Modifitsirovannye betony. Teoriya i praktika [Modified concretes. Theory and practice]. Moscow, 1998. 768 p. (in Russian)
2. K o r o v k i n M.O., K a l a s h n i k o v V.I., E r o s h k i n a N.A. Effektivnost' superplastifikatorov i metodologiya ee otsenki [The effectiveness of superplasticizers and the methodology for its evaluation]. Penza, 2012. 143 p. (in Russian)
3. V a s i l i e v A.S., B a r a b a n s h c h i k o v Yu.G. Effektivnost' dobavok-uskoriteley skhvatyvaniya i tverdeniya dlya torkret-betona [The effectiveness of additives, accelerators setting and hardening for gunning concrete]. Inzhenerno-stroitel'nyy zhurnal [Engineering and Construction Journal]. 2012. No. 8. Pp. 72–78. (in Russian)
4. G u v a l o v A.A., K u z n e t s o v a T.V. Upravlenie sokhranyaemost'yu podvizhnosti betona regulirovaniem sostava modifikatora [Management of conservation of mobility of concrete by modifying the composition of the modifier]. Tekhnika i tekhnologiya silikatov [Technique and technology of silicates]. 2012. No. 1. Pp. 7–10. (in Russian)

5. Y u k h n e v s k i y P.I. O vzaimosvyazi kharakteristik molekulyarnoy struktury khimicheskikh dobavok-plastifikatorov s ikh effektivnost'yu v tsementnykh kompozitsiyakh [About the relationship of the characteristics of the molecular structure of chemical additives-plasticizers with their effectiveness in cement compositions]. Nauka i tekhnika [Science and Technology]. 2012. No. 1. Pp. 48–51. (in Russian)
6. V o v k A.I. Superplastifikatory v betone: eshche raz o sul'fate natriya, nanostrukturakh i effektivnosti [Superplasticizers in concrete: once again about sodium sulfate, nanostructures and efficiencies]. Tekhnologii betonov [Concrete Technology]. 2009. No. 5. Pp. 18–21. (in Russian)
7. C h i s t y a k o v V.V., G o t s V.I., G e l e v e r a A.G., D u d a r M.I., S h i l y u k P.S. Gidratatsiya i strukturoobrazovanie tsementnykh system s dobavkami akrilatov [Hydration and structuring of cement systems with acrylate additives]. Trudy 2-y Vserossiyskoy (Mezhdunarodnoy) konferentsii “Beton i zhelezobeton – puti razvitiya” [Works of the 2nd All-Russian (International) Conference “Concrete and reinforced concrete - ways of development”]. Moscow, 2005. Vol. 6. Pp. 164–171. (in Russian)
8. S p i r a t o s N., P a g e M., M a i l v a g a n a m N.O., M a l h o t r a V.M., J o l i c o e u r C. Superplasticizers for concrete. Fundamentals, technology and practice. Ottawa, Canada, 2003. 322 p.
9. G u v a l o v A.A. Upravlenie strukturoobrazovaniem tsementnykh system s polifunktional'nymi superplastifikatorami [Controlling the structure formation of cement systems with polyfunctional superplasticizers]. Tekhnika i tekhnologiya silikatov [Technique and technology of silicates]. 2011. Vol. 18, No. 3. Pp. 24–27. (in Russian)
10. H a t t o r y K. Experiences with mighty superplasticizers in Japan. Superplasticizers in Concrete, Amer. Concr. Inst. 1979. SP-62. Pp. 37–66.
11. Y u k h n e v s k i y P.I. Termokhimiya reaktsiy vzaimodeystviya sul'fatov natriya i alyuminiya s komponentami gidratiruyushchegosya portlandtsementa [Thermochemistry of the reactions of interaction of sodium and aluminum sulphates with components of hydrating Portland cement]. Nauka i tekhnika [Science and Technology]. 2018. Vol.17, No. 2. Pp. 142–145. (in Russian)
12. R a b i n o v i c h V.A., K h a v i n Z.Ya. Kratkiy khimicheskiy spravochnik [Brief chemical handbook]. Leningrad, 1978. 392 p. (in Russian)
13. V o v k A.I. Gidratatsiya trekhkal'tsievogo alyuminata C_3A i smesey C_3A -gips v prisutstvii PAV: adsorbtsiya ili poverkhnostnoe fazoobrazovanie? [Hydration of tricalcium aluminate C_3A and mixtures of C_3A -gypsum in the presence of surfactants: adsorption or surface formation?]. Kolloidnyy zhurnal [Colloid Journal]. 2000, Vol. 62, No. 1. Pp. 31–38. (in Russian)
14. Y u k h n e v s k i y P.I. Opredelenie strukturnykh i energeticheskikh kharakteristik molekul plastifitsiruyushchikh dobavok C-3 i LST v zavisimosti ot stepeni polikondensatsii [Determination of the structural and energy characteristics of the molecules of plasticizing additives C-3 and LST depending on the degree of polycondensation]. Tekhnologii betonov [Technologies of concretes]. 2010. No. 1-2. Pp. 33–35. (in Russian)
15. M c h e d l o v - P e t r o s y a n O.P., B a b u s h k i n V.I. O roli strukturnoy analogii i stekhiometrii pri termodinamicheskom issledovanii silikatov [On the role of structural analogy and stoichiometry in the thermodynamic study of silicates]. Kristallografiya [Crystallography]. 1961. Vol. 6, iss. 6. Pp. 933–936. (in Russian)