

## Термохимия реакций взаимодействия сульфатов натрия и алюминия с компонентами гидратирующегося портландцемента

Докт. техн. наук, доц. П. И. Юхневский<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский национальный технический университет (Минск, Республика Беларусь)

© Белорусский национальный технический университет, 2018  
Belarusian National Technical University, 2018

**Реферат.** В технологии бетона для решения различных задач широко применяют химические добавки, в том числе сульфатсодержащие добавки-электролиты – ускорители схватывания и твердения цемента. Механизм действия добавок-ускорителей схватывания и твердения цемента достаточно сложен и не может считаться надежно установленным. Влияние сульфатсодержащих добавок типа сульфата натрия сводится к ускорению гидратации силикатных фаз цемента за счет повышения ионной силы раствора. Кроме того, существенное влияние на твердение оказывают обменные реакции аниона добавки с фазой портландита ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) и алюминатными фазами твердеющего цемента, что ведет к образованию легкорастворимых гидроксидов и труднорастворимых солей кальция. Влияние сульфатсодержащих добавок на свойства цементного теста и камня достаточно разнообразно и зависит от концентрации соли и вида катиона. Например, действие добавки сульфата алюминия осложняется тем, что в воде добавка подвергается гидролизу, который усиливается в щелочной среде цементного теста. Образование продуктов гидролиза и их реакция с алюминатными фазами и портландитом цемента приводят к существенному ускорению схватывания. Таким образом, несмотря на схожесть добавок по участию анионов в обменных реакциях, механизм влияния их на схватывание и твердение цемента существенно различается. В настоящей статье рассмотрены особенности механизма взаимодействия добавок сульфатов натрия и алюминия в цементных композициях с позиций термохимии. Приведены термохимические уравнения реакций сульфатсодержащих добавок с фазами гидратирующегося цементного клинкера. Рассчитаны тепловые эффекты химических реакций и определено влияние образующихся продуктов на процессы схватывания и твердения портландцемента.

**Ключевые слова:** сульфатсодержащие добавки, обменные реакции, тепловые эффекты

**Для цитирования:** Юхневский, П. И. Термохимия реакций взаимодействия сульфатов натрия и алюминия с компонентами гидратирующегося портландцемента / П. И. Юхневский // *Наука и техника*. 2018. Т. 17, № 2. С. 142–145. DOI: 10.21122/2227-1031-2018-17-2-142-145

## Thermochemistry of Interaction Reactions for Sodium and Aluminum Sulphates with Components of Hydrating Portland Cement

P. I. Yukhnevskiy<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian National Technical University (Minsk, Republic of Belarus)

**Abstract.** Chemical additives are widely used in the technology of concrete with the purpose to solve various problems and sulphate-containing additives-electrolytes are also used as accelerators for setting and hardening of cement. Action mechanism of additive accelerators for setting and hardening of cement is rather complicated and can not be considered as well-established. An influence of sulfate-containing additives such as sodium sulfate is reduced to acceleration of cement silicate phase hydration by increasing ionic strength of the solution. In addition to it, exchange reactions of anion additive with portlandite phase ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) and aluminate phases of hardening cement have a significant effect on hardening process that lead to formation of readily soluble hydroxides and hardly soluble calcium salts. The influence of sulfate-containing additives on properties of water cement paste and cement stone is quite diverse and depends on salt concentration and cation type.

### Адрес для переписки

Юхневский Павел Иванович  
Белорусский национальный технический университет  
просп. Независимости, 150,  
220114, г. Минск, Республика Беларусь  
Тел.: +375 17 265-95-87  
tbsm@bntu.by

### Address for correspondence

Yukhnevskiy Pavel I.  
Belarusian National Technical University  
150 Nezavisimosty Ave.,  
220114, Minsk, Republic of Belarus  
Tel.: +375 17 265-95-87  
tbsm@bntu.by

For example, the action of the aluminum sulphate additive becomes more complicated if the additive is subjected to hydrolysis in water, which is aggravated in an alkaline medium of the water cement paste. Formation of hydrolysis products and their reaction with aluminate phases and cement portlandite lead to a significant acceleration of setting. Thus, despite the similarity of additives ensuring participation of anions in the exchange reactions, the mechanism of their influence on cement setting and hardening varies rather significantly. The present paper considers peculiar features concerning the mechanism of interaction of sodium and aluminum sulfate additives in cement compositions from the viewpoint of thermochemistry. Thermochemical equations for reactions of sulfate-containing additives with phases of hydrated cement clinker have been given in the paper. The paper contains description how to calculate thermal effects of chemical reactions and determine an influence of the formed products on the setting and hardening of Portland cement.

**Keywords:** sulfate-containing additives, exchange reactions, thermal effects

**For citation:** Yukhnevskiy P. I. (2018) Thermochemistry of Interaction Reactions for Sodium and Aluminum Sulphates with Components of Hydrating Portland Cement. *Science and Technique*. 17 (2), 142–145. DOI: 10.21122/2227-1031-2018-17-2-142-145 (in Russian)

Проблема снижения энергопотребления в производстве бетонных и железобетонных изделий, повышения качественных показателей изделий и улучшения условий труда строителей в Республике Беларусь по-прежнему является актуальной. Для решения этих задач в технологии бетонов широко применяют различные химические добавки, в том числе сульфатсодержащие добавки-электролиты и пластифицирующие добавки. Так, в Беларуси освоена энергосберегающая технология (сочетание метода термоса с кратковременным начальным низкотемпературным разогревом бетона (малоэнергоемкая технология) либо саморазогревом его за счет экзотермии цемента (беспрогревная технология)) производства строительных конструкций с применением сульфата натрия или комплексной добавки – нафталинформальдегидного суперпластификатора С-3 + сульфат натрия [1]. Добавки способствуют ускорению процесса гидролиза вяжущего и существенно повышают тепловыделение цемента в первые двое-трое суток твердения. Добавка сульфата натрия несколько пластифицирует бетонную смесь на стадии виброформования в виде повышенного водоотделения, что следует учитывать примерно 5–6%-м снижением расчетного водосодержания бетона. При этом время начала схватывания цементного теста сокращается на 5–20 % в зависимости от минералогического состава вяжущего.

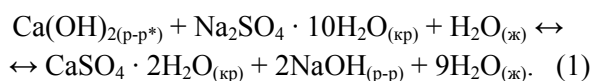
В свою очередь, сульфат алюминия, относящийся по классификации В. Б. Ратинова [2] к добавкам второй группы второго класса (добавкам солей-электролитов, вступающим с вяжущим в обменные реакции так же, как и сульфат натрия), является только ускорителем схватывания цемента и используется, например, для уплотнения структуры и предотвращения испарения влаги из бетона, твердеющего в воздушно-сухих условиях [3], либо в составе комплексных

добавок для торкрет-бетона [4]. При этом некоторые вопросы взаимодействия его с компонентами портландцемента остаются до конца не выясненными, что не способствует рациональному применению его в технологии бетона.

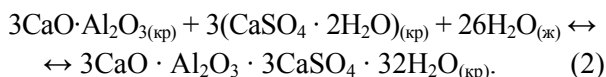
Многие пластифицирующие добавки в бетоны также являются сульфатсодержащими, поскольку содержат активную сульфогруппу. Сюда следует отнести добавки на основе алкилнафталинсульфонатов (типов С-3, СМФ), алкилмеламинсульфонатов (мельмент), алкилсульфонатов (ЛСТ), алкиларилсульфонаты и др. Кроме того, некоторые пластификаторы (например, нафталинформальдегидный суперпластификатор С-3) содержат в своем составе до 15 % сульфата натрия [5]. Как отмечено ранее [6], эффективность взаимодействия добавок-пластификаторов с гидратирующимися минералами цемента может быть оценена по энергии комплексообразования.

Рассмотрим особенности в механизме действия сульфатсодержащих добавок с позиций их термохимических реакций в цементном тесте. Несмотря на то что в результате реакций в цементном тесте в обоих случаях на начальной стадии образуется гипс, а затем – гидросульфоалюминат кальция (этtringит), эффективность добавок сульфатов натрия и алюминия в бетонах сильно различается.

Вначале изучим особенности механизма взаимодействия сульфата натрия с гидратирующимся цементным тестом. Поскольку безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  устойчив только при температуре выше  $32,384^\circ\text{C}$ , 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  $\text{C}_3\text{S}$  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 [7], согласно которому тепловой эффект химической реакции равен сумме теплоты (энтальпий) образования продуктов реакции за вычетом суммы теплоты (энтальпий) образования исходных веществ, применительно к уравнению (1) запишем формулу для расчета теплового эффекта реакции

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

Пользуясь данными стандартной теплоты образования простых веществ [7], 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.

Сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  безводный представляет собой белые кристаллы, имеющие плотность  $2,71$  г/см<sup>3</sup>. Из водного раствора кристаллизуются бесцветные моноклинные кристаллы  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , имеющие плотность  $1,69$  г/см<sup>3</sup> ( $17^\circ\text{C}$ ) и обезвоживающиеся при температуре  $86,5^\circ\text{C}$ . При растворении в воде сульфат алюминия частично подвергается гидролизу по схеме [8]



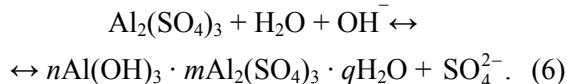
или в сокращенной ионной форме



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

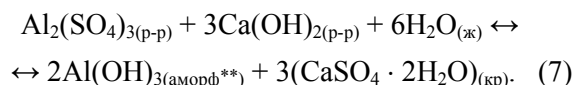
Образуется гидросульфат алюминия. Следующие ступени гидролиза практически не имеют места.

В присутствии кислот гидролиз соли подавляется, а в щелочной среде процесс гидролиза усиливается и протекает по схеме



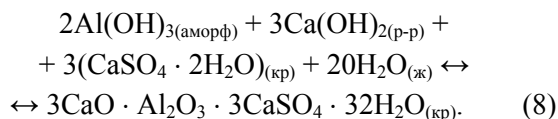
В результате реакций образуются гидрозоль алюминия, создающие пространственные структуры в виде сетки, имеющие очень развитую высокопористую поверхность, обладающие большой адсорбционной способностью и способные коагулировать поры цементного камня. Сильное подкисление раствора в результате гидролиза и образование гидроокиси алюминия существенно сказываются на кинетике гидратационного твердения цемента и составе новообразований цементного камня.

Кроме того, сульфат алюминия вступает в обменную реакцию со щелочами более активных, чем алюминий, металлов, в частности с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



Пользуясь данными стандартной теплоты образования простых веществ [7], получаем в результате расчета величину теплового эффекта реакции (7)  $\Delta H = -109,8$  кДж/моль, реакция экзотермическая.

Как показано в [9, 10], сокращение сроков схватывания цементного теста с добавками аморфных гидроксида и гидросульфата алюминия обусловлено ускоренным образованием фазы этtringита преимущественно из вещества добавки по реакции

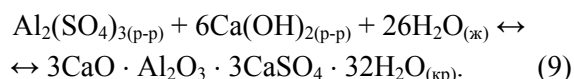


Вклад алюмосодержащих фаз портландцемента в образование этtringита на этой стадии, по мнению автора, не существенный. При небольших дозировках обе добавки ускоряют гидратацию силикатных фаз цемента и повышают прочность цементного камня. В больших дозировках добавки (особенно  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) подав-

\*\* Аморф – агрегатное состояние вещества – аморфное, для которого принималась энтальпия образования при расчете теплового эффекта реакции.

ляют гидратацию силикатных фаз портландцемента в ранний период (одни сутки) за счет образования алюмосиликатного геля, блокирующего силикатные фазы цементного клинкера.

Воспользуемся особенностью термодинамических уравнений (тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний вещества и не зависит от промежуточных стадий) и сложим левые и правые части (7) и (8). После преобразований получаем



Теплота образования этtringита по реакции (9) с сульфатом алюминия составляет  $\Delta H = -298,5$  кДж/моль, в то время как по реакции (2) с сульфатом натрия  $\Delta H = -447,9$  кДж/моль. В обоих случаях реакции экзотермические, но с сульфатом натрия протекает с большим тепловым эффектом.

### ВЫВОД

Реакция образования гипса путем взаимодействия сульфата алюминия с цементным тестом протекает с выделением теплоты и с большей вероятностью, по сравнению с сульфатом натрия (требуется подвод теплоты), что подтверждает выводы [9]. Кроме того, если при введении сульфата натрия в тесте протекают реакции (1) и (2), то для сульфата алюминия характерны протекающие одновременно реакции (4), (6)–(8) и (2) на поздней стадии. Выделить долю каждой из них затруднительно, так как реакции по схемам (4) и (6)–(8) протекают одновременно. При этом определяющую роль играют реакции образования гидрозолей алюминия, гипса и в последнюю очередь – гидросульфоалюмината кальция.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Батяновский, Э. И. Эффективность и проблемы энергосберегающих технологий цементного бетона. Ч. 1 / Э. И. Батяновский, Е. А. Иванова, Р. Ф. Осос // Технологии бетонов. 2009. № 2. С. 67–69.
2. Ратинов, В. Б. Добавки в бетон / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг. М.: Стройиздат, 1973. 207 с.
3. Эгбалник, С. Технология и эффективность защиты твердеющего бетона веществом сульфоалюмината / С. Эгбалник, Э. И. Батяновский // Строительная наука и техника. 2013. № 1. С. 14–21.
4. Вовк, А. И. «Реламикс Торкрет»: механизм действия и особенности набора прочности торкрет-бетоном / А. И. Вовк // Технологии бетонов. 2011. № 11–12. С. 25–27.

5. Вовк, А. И. Суперпластификаторы в бетоне: еще раз о сульфате натрия, наноструктурах и эффективности / А. И. Вовк // Технологии бетонов. 2009. № 5. С. 18–21.
6. Юхневский, П. И. О взаимосвязи характеристик молекулярной структуры химических добавок-пластификаторов с их эффективностью в цементных композициях / П. И. Юхневский // Наука и техника. 2012. № 1. С. 48–51.
7. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. Л.: Химия, 1978. 392 с.
8. Затковецкий, В. М. Гидролиз солей / В. М. Затковецкий. М.: МИСИ, 1983. 47 с.
9. Васильев, А. С. Влияние алюмосодержащих ускорителей на гидратацию и твердение портландцемента / А. С. Васильев. СПб., 2014. 19 с.
10. Effects of High Accelerator Dosages on the Physical, Chemical and Morphological Properties of a Hydrating Portland Cement Paste / C. Maltese [et al.] // Proc. Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures, Seville, Spain, October 2009, SP 262 – 15. P. 201–213.

Поступила 26.09.2017

Подписана в печать 28.11.2017

Опубликована онлайн 30.03.2018

### REFERENCES

1. Batyanovsky E. I., Ivanova E. A., Osos R. F. (2009) Efficiency and Problems of Energy-Saving Technologies for Cement Concrete. Part 1. *Tekhnologii Betonov = Concrete Technologies*, (2), 67–69 (in Russian).
2. Ratinov V. B., Rozenberg T. I. (1973) *Concrete Additives*. Moscow, Stroyizdat Publ. 207 (in Russian).
3. Egbalnik S., Batyanovsky E. I. (2013) *Technology and Efficiency of Curing Concrete while Using Sulphoaluminate*. *Stroitel'naya Nauka i Tekhnika = Construction Science and Technique*, (1), 14–21 (in Russian).
4. Vovk A. I. (2011) Setting accelerator “Relamiks Torkret”: Action Mechanism and Peculiar Features in Gunit Concrete Strength Development. *Tekhnologii Betonov = Concrete Technologies*, (11–12), 25–27 (in Russian).
5. Vovk A. I. (2009) Superplasticizing Agents in Concrete: Once Again About Sodium Sulphate, Nano-Structures and Efficiency. *Tekhnologii Betonov = Concrete Technologies*, (5), 18–21 (in Russian).
6. Yuhnevsky P. I. (2012) About Interrelation Between Characteristics of Molecular Structure in Chemical Plasticizing Additives and their Efficiency in Cement Compositions. *Nauka i Tekhnika = Science and Technique*, (1), 48–51 (in Russian).
7. Rabinovich V. A., Khavin Z. Ya. (1978) *Quick Reference Book for Chemistry*. Leningrad, Khimiya Publ. 392 (in Russian).
8. Zatkovetsky V. M. (1983) *Salt Hydrolysis*. Moscow, Moscow Institute of Civil Engineering. 47 (in Russian).
9. Vasiliev A. S. (2014) *Influence of Aluminic Accelerators on Portland Cement Hydration and Setting*. Saint-Petersburg. 19 (in Russian).
10. Maltese C., Pistolesi C., Salvioni D. (et al.) Effects of High Accelerator Dosages on the Physical, Chemical and Morphological Properties of a Hydrating Portland Cement Paste. *Proc. Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures, Seville, Spain, October 2009, SP 262–15*, 201–213.

Received: 26.09.2017

Accepted: 28.11.2017

Published online: 30.03.2018