

8. Кривобородов Ю. Р., Бойко А. А. Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента // *Техника и технология силикатов*. – 2011. – Т. 18, № 4. – С. 12–15.
9. Тимашев В. В., Сычева Л. И., Нестерина Е. М. Синтез и исследование комплексных солей кальция // *Труды Всесоюз. совещ. по гидратации и твердению вяжущих*. – Львов: Львов. политехн. ин-т, 1981. – С. 49–52.
10. Самченко С. В., Макаров Е. М. Модифицирование макро- и микроструктуры композиционных материалов гидросиликатами кальция // *Техника и технология силикатов*. – 2013. – Т. 20, № 4. – С. 20–24.
11. Ли Ф. М. *Химия цемента и бетона*. – М.: Стройиздат, 1961. – 643 с.

REFERENCES

1. Teylor Kh. F. *Khimiya tsementa* [Cement chemistry]. Moscow: Mir, 1996, 560 p (in Russian).
2. Butt Yu. M., Timashev V. V. *Portlandtsement* [Portland cement]. Moscow: Stroyizdat, 1974, 326 p (in Russian).
3. Kurdowski W. *Chemia cementu i betonu*. Kraków: Wydawnictwo Polski Cement; Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010, 728 s (in Polish).
4. Sychev M. M., Svatovskaya L. B. Some aspects of chemical activity of cements and concretes. *Tsement*, 1979, no. 4, pp. 13–14 (in Russian).
5. Ratinov V. B., Rozenberg T. I. *Dobavki v beton* [Additives in concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1973, 207 p (in Russian).
6. Kapriyelov S. S., Sheinfel'd A. V., Krivoborodov Yu. R. Influence of cement stone structure with additives of silica fume and superplasticizer on concrete properties. *Beton i zhelezobeton*, 1992, no. 7, pp. 4–5 (in Russian).
7. Dmitriev A. M., Kouznetsova T. V., Yudovich B. E., et al. Doping of hydration of cements by the use additives. *Tez. dokl. VI Vsesoyuz. nauch.-tekhn. soveshch. po khimii i tekhnologii tsementa*. Moscow: VNIIESM, 1982, pp. 94–98 (in Russian).
8. Krivoborodov Yu. R., Boyko A. A. Influence of mineral additives on hydration of alumina cement. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2011, vol. 18, no. 4, pp. 12–15 (in Russian).
9. Timashev V. V., Sycheva L. I., Nesterina E. M. Synthesis and study of complex salts of calcium. *Trudy Vsesoyuz. soveshch. po gidratatsii i tverdeniyu vyazhushchikh*. L'vov: L'vov. politekhn. in-t, 1981, pp. 49–52 (in Russian).
10. Samchenko S. V., Makarov E. M. Modification of the macro- and microstructure of composite materials by the use of calcium hydrosilicates. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2013, vol. 20, no. 4, pp. 20–24 (in Russian).
11. Li F. M. *Khimiya tsementa i betona* [Chemistry of cement and concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1961, 643 p (in Russian).

ГИДРАТАЦИЯ МИНЕРАЛОВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В ИЗВЕСТКОВО-СЕРНОМ ЗАТВОРИТЕЛЕ

**М. А. Елесин, Норильский индустриальный институт;
Г. И. Бердов, Новосибирский государственный
архитектурно-строительный университет (Сибстрин)**

Ключевые слова: портландцемент, клинкерные минералы, алит, белит, алюмоферрит, известково-серный затворитель, механическая прочность

Key words: Portland cement, alite, belite, alumina ferrite, lime and sulfur mixing, mechanical strength

Для интенсификации процесса гидратации портландцемента и повышения прочности цементного камня используют многоцелевые добавки, в том числе добавки-электролиты [1, 2]. Из числа водорастворимых солей кальция к ним относится полисульфид кальция, применяемый для увеличения 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 при гидротер-

мальной обработке элементарной серы и гидроксида кальция. Механизм действия добавки при изготовлении портландцементных бетонов и растворов изучен недостаточно, что не позволяет в полной мере судить об ее эффективности.

Цель настоящего исследования – выявление особенностей взаимодействия клинкерных минералов с ИСЗ.

Важная особенность ИСЗ, содержащего ионы S_n^{2-} и $S_2O_3^{2-}$, заключается в его способности восстанавливать металлы, переводя их в состояние с низшей степенью окисления и тем самым вызывая деструкцию кристаллических решеток минералов [8, 9]. Облегчая растворение минералов, полисульфид кальция CaS_n , составляющий основу ИСЗ, непосредственно не вступает в реакцию с ними, но под действием гидратационных процессов подвержен химическому превращению в тиосульфат кальция CaS_2O_3 . Стабилизация pH жидкой фазы на более низком уровне оказывает влияние на процесс гидратации цемента, состав и механизм формирования структуры цементного камня.

Вследствие низкой степени гидролиза полисульфида кальция pH известково-серного отвара, полученного в результате растворения порошковой серы в гидроксиде кальция при исчерпании последнего в реакции, находится на уровне 9,7–10,5. Редокс-потенциал Eh такого раствора составляет -600 мВ по водородной шкале, т. е. весьма значителен. При этом величина pH ИСЗ обусловлена низкой степенью гидролиза полисульфида кальция, а величина редокс-потенциала – наличием в ИСЗ полисульфид- и тиосульфат-ионов. Поскольку по ходу процесса тиосульфат кальция активно взаимодействует с гидратирующимся алюминатом кальция, его концентрация в жидкой фазе стабилизируется на низком уровне. Конверсия полисульфида кальция включает в себя последовательно чередующиеся циклы его продуцирования, причем в каждом последующем цикле на более низком уровне его содержания в системе. Таких циклов конверсии насыщенного полисульфидом кальция раствора до его следовых концентраций может быть 12–14, поэтому при гидратации Eh-потенциал обусловлен преимущественно полисульфид-ионом.

Портландцемент представляет собой сложную многофазную систему. Основные его фазы – это 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) Подольского опытного цементного завода «ЦемДекор». Их удельная поверхность составляла около $3000 \text{ см}^2/\text{г}$.

ИСЗ получали в результате взаимодействия элементарной серы с нагретой до $95 \text{ }^\circ\text{C}$ суспензией $Ca(OH)_2$. Элементарную серу растворяли вплоть до полного ее исчерпания в растворе. Содержание серы в ИСЗ изменялось в диапазоне 0,4–0,7 г/л, В/Т исследованных суспензий клинкерных минералов составляло 0,6. Редокс-потенциал Eh и водородный показатель pH измеряли с помощью иономера ЭВ-74 в комплекте с платиновым и стеклянным электродами, а также хлорсеребряным электродом сравнения. Концентрацию кремния и алюминия в пробах определяли прямым фотоколориметрическим методом по ГОСТ 5382-91. Опыты проводили в активном гидродинамическом режиме на границе твердого и жидкой фазы, обеспечиваемом при повышенном отношении Ж/Т механическим перемешиванием смеси с помощью пропеллерной мешалки с числом оборотов 200 об/мин. Это позволяло поддерживать минеральную фракцию во взвешенном состоянии в виде однородной суспензии. Результаты опытов приведены на рис. 1–4.

При гидратации исследованных минералов наблюдается заметное снижение уровня pH в опытах с ИСЗ по сравнению с водой, несмотря на малые концентрации полисульфида кальция в затворителе. Во всех случаях Eh-потенциал (см. рис. 1), 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 кальция Eh-потенциал возрастает до уровня, характерного для системы «минерал – вода». Для pH 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 осмотическим давлением, возникающим вследствие нарастания у реакционной поверхности во внутренней зоне концентрации гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ и других продуктов протолиза. Такой механизм изменений легко улавливаемых потенциалометрических величин объяс-

няет роль ИСЗ в малых концентрациях как добавки, улучшающей показатель степени гидратации клинкерных минералов.

Важная особенность гидратации клинкерных минералов в ИСЗ – высокая (более чем на порядок числовых значений в сравнении с опытами без добавки) концентрация кремнезема в растворе (см. рис. 2). После 180 мин обработки алита в ИСЗ она составляет около 200 мг/л против 10–15 мг/л для случая без добавки ИСЗ, что соответствует 75% степени гидратации.

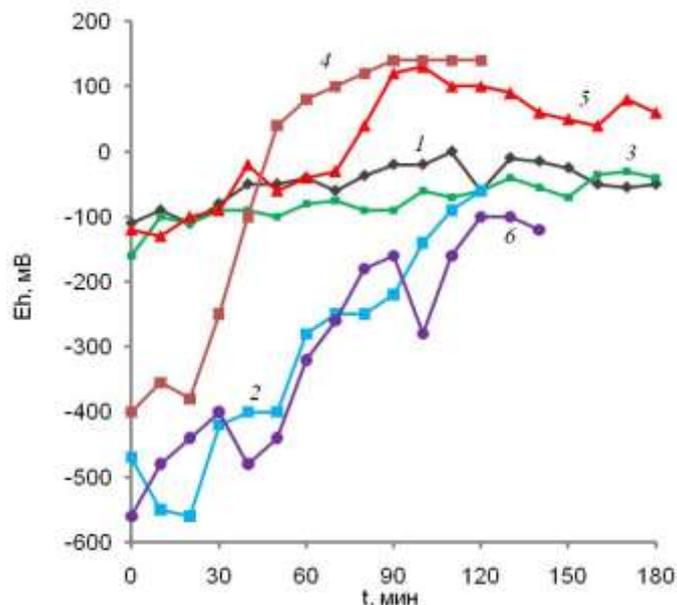


Рис. 1. Изменение редокс-потенциала Eh при гидратации минералов портландцемента: 1 – алит в воде; 2 – алит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л); 3 – белит в воде; 4 – белит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,4$ г/л); 5 – алюмоферрит в воде; 6 – алюмоферрит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л)

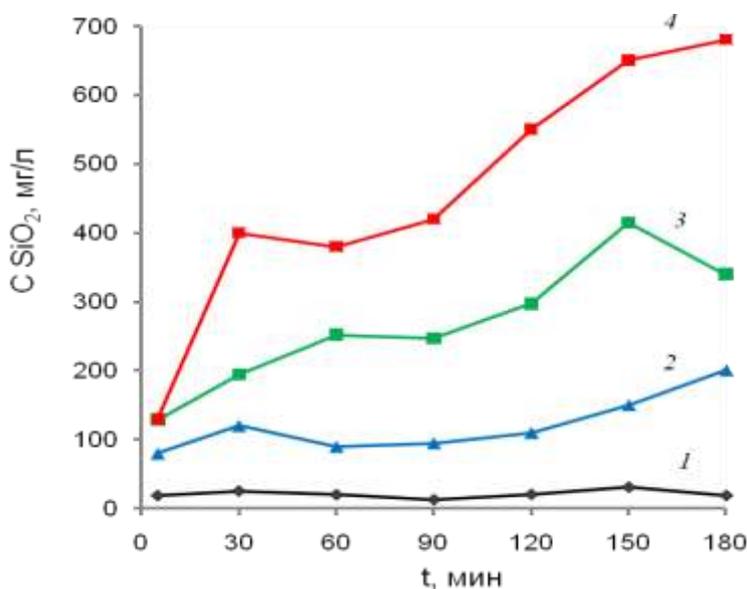


Рис. 2. Изменение концентрации кремнезема при гидратации минералов портландцемента: 1 – алит в воде; 2 – алит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л); 3 – белит в воде; 4 – белит в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,4$ г/л)

Рис. 3 дает представление о содержании в жидкой фазе оксида алюминия (кривые 1 и 2) и оксида железа (кривая 3) при гидратации алюмоферрита. 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 Fe(II).

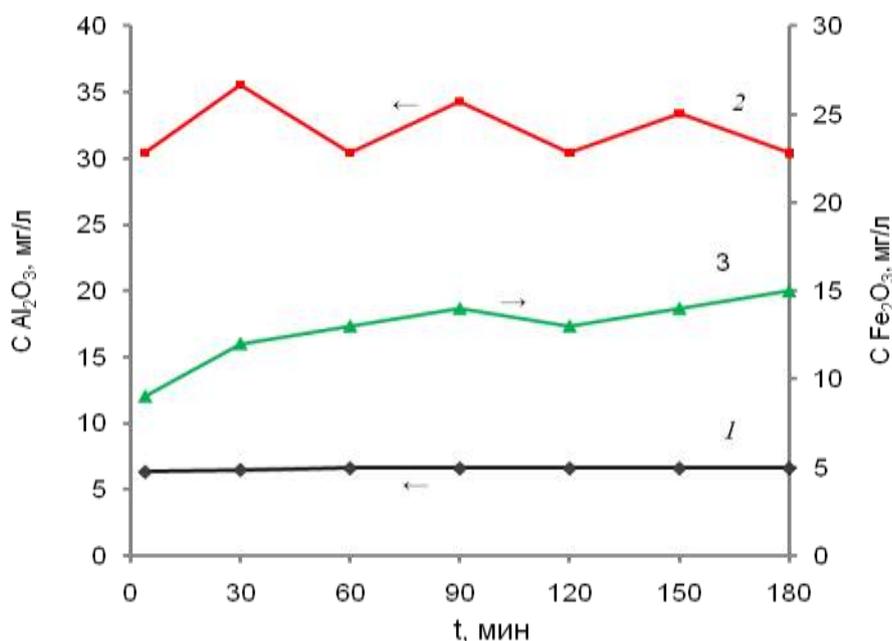


Рис. 3. Изменение концентрации в жидкой фазе оксидов алюминия и железа при гидратации алюмоферрита:
1 – в воде; 2, 3 – в ИСЗ ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л)

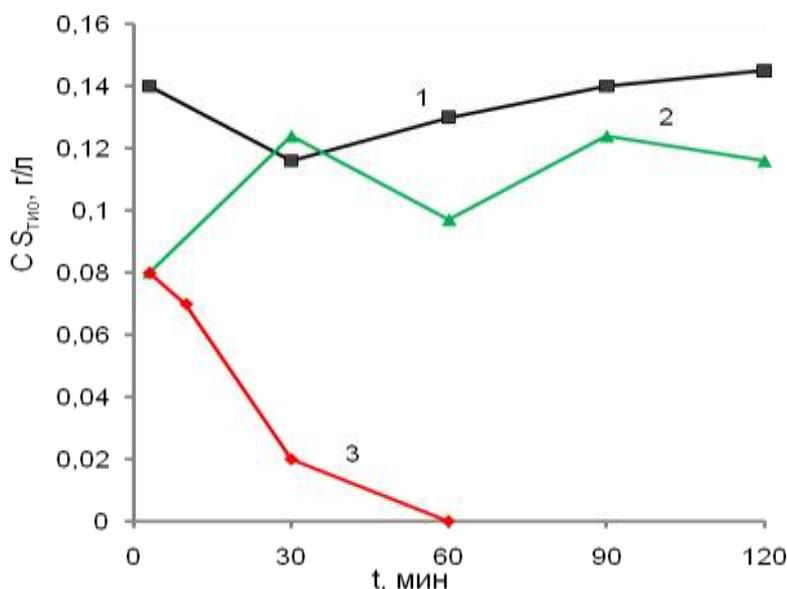


Рис. 4. Изменение концентрации в жидкой фазе тиосульфатной серы при гидратации клинкерных минералов в ИСЗ:
1 – алит ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л); 2 – белит ($C_{\text{Собщ}} = 0,4$ г/л); 3 – алюмоферрит ($C_{\text{Собщ}} = 0,7$ г/л)

О взаимодействии полисульфида и тиосульфата кальция можно судить по изменению концентраций $S_{\text{поли}}$ и $S_{\text{тио}}$ при гидратации клинкерных минералов. Так, тиосульфатная сера легко усваивается до следовых концентраций при обработке алюмоферрита. С течением времени ее содержание стабилизируется на уровне исходных концентраций в случае с алитом и белитом (см. рис. 4, кривые 1, 2). Полисульфид кальция активно усваивается в системе с алитом и алюмоферритом, в значительно меньшей мере – в системе с белитом.

Установленные особенности взаимодействия клинкерных минералов с ИСЗ свидетельствуют о возможности интенсификации процесса гидратационного твердения портландцемента при его затворении ИСЗ. Это обеспечивает значительное увеличение прочности цементного камня и бетона (см. таблицу). Состав исследуемых образцов бетона В40 (в %): вяжущее 16,8, щебень 49,8, песок 25,5, затворитель 7,9.

**Прочность при сжатии образцов цементного камня и бетона,
полученных с использованием ИСЗ**

Образец	Ж/Ц	Сроки схватывания, ч-мин		R _{сж} , МПа		
		начало	конец	3 сут	7 сут	28 сут
Цементный камень	0,25	<i>Затворитель – вода (контрольный опыт)</i>				
		2-30	3-42	25,3	38,1	60,4
	0,40	<i>Затворитель – ИСЗ (180 г/л)</i>				
		2-25	3-30	44,0	55,6	78,6
Бетон В40	0,40	<i>Затворитель – вода (контрольный опыт)</i>				
		2-45	3-45	10,5	20,9	38,8
	0,40	<i>Затворитель – ИСЗ (180 г/л)</i>				
		2-10	3-10	23,7	34,6	54,2

Таким образом, влияние ИСЗ на процесс гидратации обусловлено различными аспектами физического и химического воздействия полисульфида и тиосульфата кальция, облегчающих растворение минералов и стабилизирующих рН жидкой фазы на более низком уровне. Без учета влияния на микроструктуру затвердевшей системы добавка существенно изменяет ее параметры и свойства на стадии гидратации, что позволяет предусмотреть методы, направленные на значительное улучшение свойств бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гувалов А. А. Управление структурообразованием цементных систем с полифункциональными суперпластификаторами // Техника и технология силикатов. – 2011. – Т. 18, № 3. – С. 24–27.
2. Superplasticizers for concrete: fundamentals, technology and practice / N. Spitatatos, M. Page, N. Mailvaganam [et al.]. – Quebec, Canada, 2006. – 322 p.
3. Пат. 4193811 США, C04B7/02. Состав высокопрочного бетона / Ferm R. L. – № 938655; заявл. 31.09.78; опубл. 18.03.80.
4. Пат. 4198245 США, C04B7/02. Способ получения высокопрочных бетонных конструкций / Ferm R. L., Campbell R. W. – № 938654; заявл. 31.09.79; опубл. 15.04.81.
5. Пат. 4193809 США, C04B7/02. Высокопрочные бетонные изделия / Ferm R. L., Campbell R. W. – № 938713; заявл. 23.05.81; опубл. 18.03.82.
6. Елесин М. А. Изучение кинетики растворения серы в гидроксиде кальция // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69, вып. 6. – С. 1069–1072.
7. Исследование механизма гидратационного преобразования портландцемента в растворе полисульфида кальция / М. А. Елесин, А. В. Павлов, Г. И. Бердов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 6. – С. 903–907.
8. Получение газобетона с высокими эксплуатационными свойствами / И. П. Ботвиньева, А. Р. Низамутдинов, Е. В. Умнова [и др.] // Вестник гражданских инженеров. – 2013. – № 2(37). – С. 141–146.
9. Гидрохимическое модифицирование низкомарочных бетонных смесей / Н. А. Машкин, М. А. Елесин, А. Р. Низамутдинов // Изв. вузов. Строительство. – 2013. – № 6. – С. 16–21.

REFERENCES

1. Guvalov A. A. Management formation structure of cement system with multifunctional superplasticizers. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2011, vol. 18, no. 3, pp. 24–27 (in Russian).
2. Spitatatos N., Page M., Mailvaganam N., et al. *Superplasticizers for concrete: fundamentals, technology and practice*. Quebec, Canada, 2006, 322 p.
3. Patent USA 4193811, C04B7/02. *Sostav vysokoprochnogo betona* [Composition of high-strength concrete]. Ferm R. L. Declared 31.09.78. Published 18.03.80.
4. Patent USA 4198245, C04B7/02. *Sposob polucheniya vysokoprochnykh betonnykh konstruksiy* [Process for producing concrete structures of high strength]. Ferm R. L., Campbell R. W. Declared 31.09.79. Published 15.04.81.
5. Patent USA 4193809, C04B7/02. *Vysokoprochnye betonnye izdeliya* [High-strength concrete products]. Ferm R. L., Campbell R. W. Declared 23.05.81. Published 18.03.82.
6. Elesin M. A. The study of the kinetics of dissolution of sulfur in the calcium hydroxide. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1996, vol. 69, is. 6, pp. 1069–1072 (in Russian).

7. Elesin M. A., Pavlov A. V., Berdov G. I., et al. Investigation of the mechanism of hydration of Portland cement in calcium polysulfide solution. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2002, vol. 75, is. 6, pp. 903–907 (in Russian).
8. Botvin'eva I. P., Nizamutdinov A. R., Umnova E. V., et al. Receiving aerated concrete with high operational properties. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*, 2013, no. 2(37), pp. 141–146 (in Russian).
9. Mashkin N. A., Elesin M. A., Nizamutdinov A. R., et al. Hydrochemical modifying of low-grade concrete mixes. *Izv. vuzov. Stroitel'stvo*, 2013, no. 6, pp. 16–21 (in Russian).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЦЕМЕНТНОГО ГЕЛЯ ПИКНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

***Е. В. Гордеев, ООО «ПКФ», г. Ярославль; Н. А. Захарова, Е. А. Индейкин,
Ярославский государственный технический университет***

Ключевые слова: цементный гель, бетон, пикнометрический метод, плотность геля, сингулярные точки, водоцементное отношение

Key words: cement gel, concrete, pycnometric method, density of gel, singular points, water-cement ratio

Цементный гель – структурообразующая составляющая бетона, определяющая его характеристики. Для расчета состава бетона необходимо знать параметры геля. В общем случае цементный гель представляет собой дисперсную систему, в которой свойства фаз определяются структурой, а та, в свою очередь, зависит от массового отношения (x) дисперсионной среды (раствор затворения) к дисперсной фазе (цемент). Общие зависимости структуры дисперсной системы от x установлены Н. Б. Урьевым [1], особенности системы «цемент – вода» – И. Н. Ахвердовым [2] и Е. И. Шमितько с соавторами [3]. Согласно их исследованиям, структура геля самоопределяется избыточной энергией поверхностей раздела твердой, жидкой и газообразной фаз. Дисперсная система «цемент – раствор затворения» в диапазоне $x \in [X_0; X_1]$ характеризуется кинетически устойчивой однородной структурой без седиментационных процессов. Значение $x = X_0$ соответствует максимальной упаковке частиц дисперсной фазы с сольватными оболочками минимальной толщины на их поверхности. В области $x < X_0$ объема дисперсионной среды не хватает для полного заполнения межчастичного пространства. Недостающий объем восполняется воздухом. Воздушная и жидкая фазы расслаиваются в силу разности плотностей. Значение $x = X_1$ соответствует максимальной упаковке частиц дисперсной фазы с сольватными оболочками максимальной толщины на их поверхности. При $x > X_1$ система кинетически неустойчива, расслаивается с осаждением твердой фазы. Однородный бетон с необходимостью должен быть основан на цементном геле, характеризуемом областью значений $x \in [X_0; X_1]$. Следуя Н. Б. Урьеву [4], такой гель назовем изотропным. Между X_0 и X_1 есть еще одно характерное значение X_N , при котором, согласно Е. И. Шमितько [3], исчезает газообразная фаза, и система становится двухфазной.

Значения X_0 , X_N , X_1 являются параметрами, определяющими структуру цементного геля. Применительно к заданному технологией режиму уплотнения их необходимо знать на этапе проектирования бетонной смеси. Для характеристики водопотребности цемента стандартами предусмотрено только определение X_N пенетрометрическим методом. Используемое до настоящего времени допущение И. Н. Ахвердова о связи остальных параметров через одинаковые для любого теста коэффициенты $X_0 = 0,876X_N$; $X_1 = 1,65X_N$ [2] в условиях применения химических и минеральных добавок оказывается некорректным.

Пикнометрический метод определения структуры геля по его плотности прост в применении и доступен в условиях производственной лаборатории. Наличие связи между плотностью геля и его структурой установлено Е. И. Шमितько; эта связь, по Е. И. Шमितько, объясняется энергетическими взаимодействиями фаз. На основании полученных экспериментальных данных им откорректировано допущение И. Н. Ахвердова в сторону увеличения верхней границы изотропии: $X_0 = 0,876X_N$; $X_1 = 0,45X_N$; X_0 предложено определять по максимуму плотности геля, критерии определения X_1 не сформулированы [3].

По нашему мнению, параметры X_0 , X_N , X_1 определяются свойствами цемента и раствора затворения (в основном свойствами сольватных оболочек), а также характером агломе-