

УДК 553.635.1:666.913.2

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

Гришковец В. И.¹, Яковишин Л. А.², Корж Е. Н.²

¹Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия

²ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь,

Республика Крым, Россия

E-mail: vladgri@ukr.net

Проведено тестирование ряда средних солей лимонной кислоты с однозарядными катионами: лития, натрия, калия, аммония и триэтиламмония. Обнаружено, что из цитратов щелочных металлов наибольшую активность в отношении замедления процесса отверждения гипса проявляет цитрат лития, а активность цитратов с другими однозарядными катионами спадает в ряду: цитрат натрия, цитрат калия, цитрат аммония, цитрат триэтиламмония. Найдена наиболее эффективная область концентраций солей, а для практических целей в качестве эффективных замедлителей рекомендованы натриевая и калиевая соли лимонной кислоты в концентрации около 0,05 М. Показано, что введение солей лимонной кислоты в рекомендованных концентрациях не приводит к снижению прочностных характеристик гипсовых отливок.

Ключевые слова: вяжущие материалы, гипс, лимонная кислота, цитраты.

ВВЕДЕНИЕ

В нашей предыдущей статье [1] был протестирован широкий ряд органических кислот в отношении их способности замедлять процесс отверждения гипса и найдено, что наряду с яблочной кислотой наиболее эффективной является лимонная кислота, которая в настоящее время широко используется в добавках к гипсовым вяжущим. Более того, было показано, что замедляющий эффект зависит от величины рН среды, регулируемой добавкой натриевых щелочей, а наилучшее действие проявляется при близких к нейтральным значениям рН, что соответствует средней соли лимонной кислоты. Поэтому в настоящей работе проведено тестирование ряда средних солей лимонной кислоты с однозарядными катионами: лития, натрия, калия, аммония и триэтиламмония.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе были использованы следующие вещества и реактивы: гипс строительный (β -полугидрат, марка Г-5), дистиллированная вода, кислота лимонная (о. с. ч.), соли: литий лимоннокислый трехзамещенный (ч.), натрий лимоннокислый трехзамещенный (о. с. ч.), калий лимоннокислый трехзамещенный (ч. д. а.),

основания: водный раствор аммиака (25 %) (ч. д. а.), триэтиламин (ч.), дополнительно перегнаный над КОН.

Для отверждения гипса навески по 2 грамма тщательно перемешивались в течение 30 секунд в ступке с 1,3 мл дистиллированной воды или исследуемого раствора. Полученная масса выливалась на лавсановую подложку, и наблюдался процесс отверждения. Момент помутнения глянцевой поверхности гипсовой массы фиксировался как время начала схватывания. Время окончательного отверждения фиксировали по отсутствию механических деформаций образцов при надавливании стеклянной палочкой. Механические свойства образцов определялись на приборе для определения прочности гипса на изгиб и сжатие МИИ-100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Задачей исследования было детальное изучение влияния добавок цитратов щелочных металлов (лития, натрия, калия), аммония и триэтиламония на скорость отверждения гипса, а также изучение прочностных характеристик гипса при использовании этих добавок. Исследовались тризамещенные соли лимонной кислоты. Тризамещенные цитраты аммония и триэтиламония были получены непосредственно в растворе нейтрализацией лимонной кислоты расчетным количеством аммиака или триэтиламина.

В начале исследовались серии с различными концентрациями лимонной кислоты и ее солей, а именно 0,05, 0,025 и 0,01 М. Результаты этих экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1
Влияние лимонной кислоты и ее солей на процесс отверждения гипса

Замедлитель	Время начала отверждения, мин.	Относительная активность (в сравнении с цитратом лития)	Время окончания отверждения, мин.	Относительная активность (в сравнении с цитратом лития)
–	5		20	
Лимонная кислота (0,05 М)	45	0,39	140	0,40
Цитрат лития (0,05 М)	115	1	250	1
Цитрат натрия (0,05 М)	90	0,78	230	0,92
Цитрат калия (0,05 М)	75	0,65	190	0,76
Цитрат аммония (0,05 М)	70	0,61	170	0,68

ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ...

Продолжение таблицы 1

Цитрат триэтиламина (0,05 М)	60	0,52	140	0,56
Лимонная кислота (0,025 М)	30	0,29	120	0,52
Цитрат лития (0,025 М)	105	1	230	1
Цитрат натрия (0,025 М)	80	0,76	200	0,87
Цитрат калия (0,025 М)	70	0,67	180	0,78
Цитрат аммония (0,025 М)	60	0,57	150	0,65
Цитрат триэтиламина (0,025 М)	50	0,48	110	0,48
Лимонная кислота (0,01 М)	30	0,35	105	0,68
Цитрат лития (0,01 М)	85	1	155	1
Цитрат натрия (0,01 М)	75	0,88	145	0,94
Цитрат калия (0,01 М)	65	0,76	130	0,84
Цитрат аммония (0,01 М)	50	0,59	110	0,71
Цитрат триэтиламмония (0,01 М)	40	0,47	90	0,58

Как видно из этой таблицы, в каждой серии опытов наблюдалась одна и та же закономерность, а именно наиболее активной оказалась литиевая соль и далее активность заметно убывала в ряду: цитрат натрия, цитрат калия, цитрат аммония, цитрат триэтиламмония. При этом четко прослеживается обратная связь между активностью и радиусом иона (по Полингу) [2], что представлено в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость замедляющей активности солей лимонной кислоты от величины радиуса иона

Катион	Ионный радиус (по Полингу), Å	Относительная активность (при концентрации 0,05 М)
Li ⁺	0,60	1
Na ⁺	0,95	0,78
K ⁺	1,33	0,65
NH ₄ ⁺	1,43	0,61

Из таблицы 2 видно, что чем меньше радиус иона, тем сильнее проявляется замедляющая способность. Зависимость замедляющей активности от природы катиона в тризамещенных цитратах при концентрации 0,05 М представлена на рисунке 1. Аналогичная закономерность прослеживается и при уменьшении концентрации вплоть до 0,01 М.

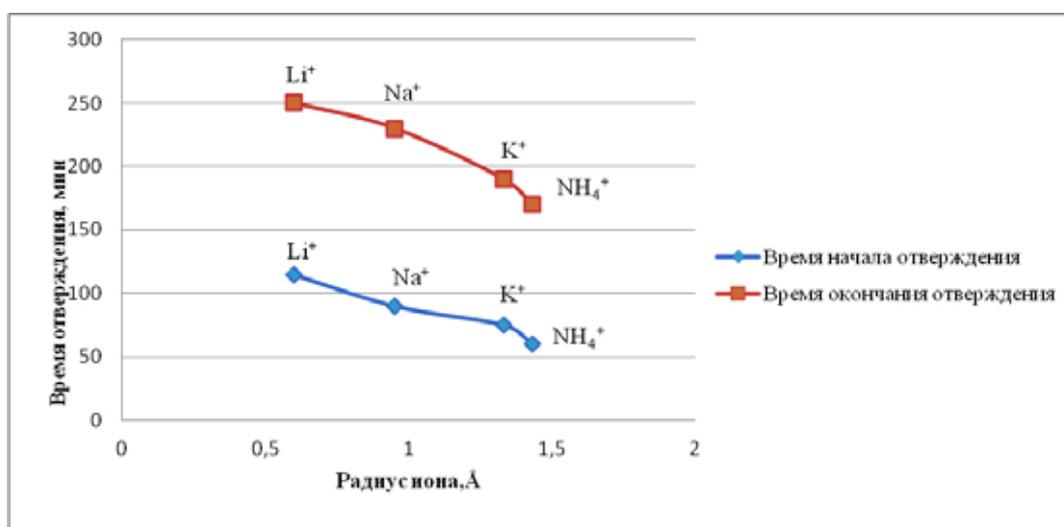


Рис. 1. Влияние природы катиона (ионного радиуса) на скорость отверждения гипса.

Для литиевой соли лимонной кислоты дополнительно была изучена эффективность действия в значительно более широком диапазоне концентраций (от 0,2 до 0,00039 М). При этом обнаружилось, что максимум активности наблюдается для 0,05 М раствора. Результаты эксперимента представлены в таблице 3 и рисунке 2.

Таблица 3

Влияние концентрации цитрата лития на процесс отверждения гипса

Концентрация цитрата лития, моль/л	Время начала отверждения, мин.	Время окончания отверждения, мин.
0,2	35	100
0,1	40	110
0,05	45	140
0,0125	40	120
0,0063	30	100
0,0031	25	90
0,0016	20	50
0,00078	15	40
0,00039	10	30
–	5	20

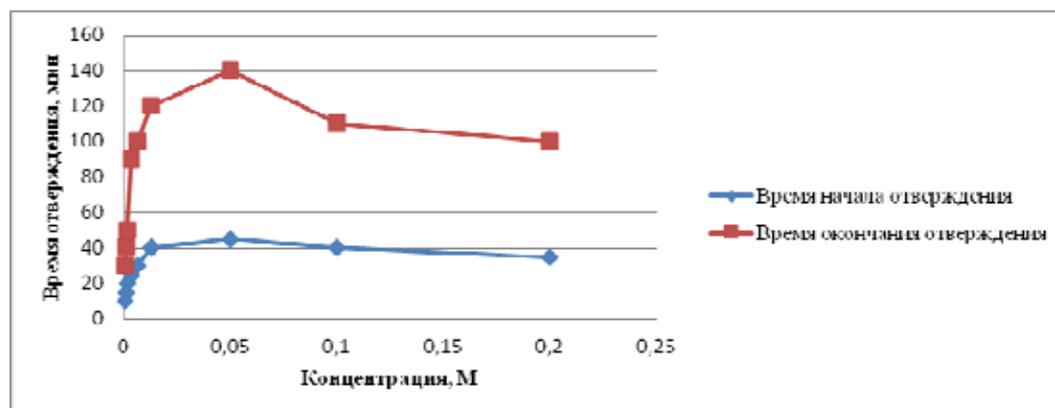


Рис. 2. Влияние концентрации цитрата лития на процесс отверждения гипса.

Вполне понятно убывание эффекта действия при уменьшении концентрации, однако спад активности наблюдался и при увеличении концентрации. Это, очевидно, связано с увеличением общей концентрации ионов в растворе-затворителе [3].

Для натриевой и калиевой солей лимонной кислоты проведены аналогичные эксперименты и найдена та же закономерность, что и для цитрата лития (максимум активности при концентрации $\sim 0,05$ М). Несмотря на то, что литиевая соль проявила наибольшую активность, с практической точки зрения следует предпочесть натриевую или калиевую соли, которые обладают ненамного меньшей

активностью, но приблизительно в 5 раз дешевле литиевой соли и в 1,5 раза – самой лимонной кислоты.

Определение механических свойств отливок гипса при использовании в качестве замедлителей солей щелочных металлов в концентрации 0,05 М показало, что достоверно значимых изменений прочностных характеристик (прочности на сжатие и изгиб) в сравнении с гипсом без добавок не обнаруживается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обнаружено, что из тризамещенных солей лимонной кислоты наибольшую активность в отношении процесса замедления отверждения гипса проявляет цитрат лития, а активность цитратов с другими однозарядными катионами спадает в ряду: цитрат натрия, цитрат калия, цитрат аммония, цитрат триэтиламмония.
2. Найдена наиболее эффективная область концентраций солей и для практических целей рекомендованы в качестве эффективных замедлителей отверждения гипса натриевая и калиевая соли лимонной кислоты в концентрации около 0,05 М.
3. Введение солей лимонной кислоты в рекомендованных концентрациях не приводит к снижению прочностных характеристик гипсовых отливок.

Список литературы

1. Гришковец В. И. Влияние органических кислот на процесс отверждения гипса / В. И. Гришковец, Л. Л. Капора, Л. А. Яковишин // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология, химия. – 2016. – Т. 2 (68), № 1. – С. 129–134.
2. Справочник химика. Т. 1. – Ленинград–Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1962. – 1070 с.
3. Пустовгар А. П. Замедлители схватывания для сухих строительных смесей на основе полуводного гипса / А. П. Пустовгар, А. О. Адамцевич // Baltimix 2012, (Рязань, 21–23 августа 2012 г.): Тезисы докл. – С. 9–10.

EFFECT OF CITRIC ACID SALTS ON THE PROCESS OF GYPSUM CURING

Grishkovets V. I.¹, Yakovishin L. A.², Korzh E. N.²

¹*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation*

²*Sevastopol State University, Sevastopol, Crimea, Russian Federation*

E-mail: vladgri@ukr.net

Testing of trisubstituted citrates with one-charge cations – lithium, natrium, potassium, ammonium and triethylammonium was made. It is discovered that from trisubstituted citrates most activity in regard to the gypsum curing process is shown by the lithium citrate, and activity of citrates with other one-charge cations falls in a row: sodium citrate, potassium citrate, ammonium citrate, triethylammonium citrate. The most effective area of salt concentrations is found and for practical aims recommended as effective cure

of gypsum retarders sodium and potassium citrate in a concentrations about 0,05 M. It is shown, that a conduct over of citrates in the recommended concentrations is not brought to the decline of strength characteristics of the gipseous founding.

Keywords: binders, gypsum, citric acid, citrates.

References

1. Grishkovets V. I., Yakovishin L. A., Effect of citric acid salts on the process of gypsum curing, *Scientific Notes of Crimean V.I. Vernadsky Federal University. Biology, chemistry*, **2 (68)**, 129 (2016). (*In Russ.*)
2. *Reference book of chemist. Volume 1*, 1070 p. (State scientific and technical publishing house of chemical literature, Leningrad–Moscow, 1962). (*In Russ.*)
3. Pustovgar A. P., Adamceвич A. O. Retarder for dry construction mixtures on the basis of plaster, *Baltimix 2012*, P. 9–10. (Ryazan, 21–23 August 2012). (*In Russ.*)