

УДК 553.635.1:666.913.2

ВЛИЯНИЕ ФОСФАТОВ НАТРИЯ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

Гришкова В. И.¹, Норкин А. С.¹, Яковичин Л. А.², Корж Е. Н.²

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

²*ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Республика Крым, Россия*

E-mail: vladgri@ukr.net

Изучено влияние фосфата натрия, гидрофосфатов натрия, калия, аммония и дигидрофосфата натрия на процесс отверждения гипса. Исследована концентрационная зависимость ингибирующего действия каждой из солей в диапазоне концентраций 0,1–0,0031 М. Показано, что наибольшей ингибирующей активностью обладает тризамещенный фосфат натрия. Дизамещенные фосфаты натрия, калия и аммония обладают сравнимой с фосфатом натрия активностью, а дигидрофосфат натрия практически не проявляет ингибирующую активность. Практическое использование исследованных фосфатов наиболее эффективно в диапазоне концентраций 0,125–0,5 М.

Ключевые слова: гипс, ингибирование отверждения, фосфат натрия, гидрофосфат натрия, дигидрофосфат натрия, гидрофосфаты калия и аммония.

ВВЕДЕНИЕ

Гипсовые вяжущие материалы широко применяются в строительной индустрии [1–4] и одной из актуальных задач является улучшения условий их формования. В строительстве специальные модифицирующие добавки, замедляющие скорость отверждения гипсовых вяжущих веществ пользуются большим спросом. Поэтому изучение различных модификаторов при получении гипсовых вяжущих веществ представляет актуальную задачу и требует детального исследования.

Целью настоящей работы явилось изучение неорганических фосфатов в качестве регуляторов процесса отверждения гипса, а именно сравнительная оценка ингибирующего действия фосфатов натрия различной степени замещения, изучение зависимости ингибирующего действия от концентрации каждого из фосфатов, сравнение ингибирующего действия гидрофосфата натрия с гидрофосфатами калия и аммония и сопоставление ингибирующей активности изученных фосфатов с цитратом натрия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались вещества: гипс строительный Г5, гидрофосфат натрия додекагидрат ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и натрий фосфорнокислый однозамещенный дигидрат (NaH_2PO_4), фосфат натрия (Na_3PO_4) и цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$), гидрофосфат калия тригидрат ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), гидрофосфат аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).

ВЛИЯНИЕ ФОСФАТОВ НАТРИЯ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

В ходе работы использовали исходные 0,1 М растворы фосфатных солей. Путем последовательного разбавления дистиллированной водой были получены растворы следующих молярностей: 0,05; 0,025; 0,0125; 0,0062; 0,0031.

Для определения времени начала и окончания отверждения брали навески гипса по 2,0 г, к которым добавляли по 1,2 мл исследуемых растворов каждого из фосфатов в указанных выше концентрациях. Смеси перемешивали в ступке с помощью пестика в течение 10 с. Получившуюся гипсовую массу переносили на подложку и фиксировали время начала и окончания отверждения образца. Момент помутнения глянцевой поверхности гипсовой смеси отмечали как начало процесса отверждения. Время окончательного отверждения определялось в момент, когда образец перестает деформироваться при надавливании стеклянной палочкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования были взяты различно замещенные фосфаты натрия – а именно тризамещенный фосфат натрия, гидрофосфат натрия, дигидрофосфат натрия, а также дигидрофосфаты калия и аммония. В качестве образца для сравнения активности использовался ранее исследованный в нашей лаборатории цитрат натрия [5].

Все исследованные фосфаты натрия различной степени замещения в той или иной мере проявили замедляющее действие на процесс отверждения гипса. Наиболее активным из исследованных соединений оказался тризамещенный фосфат натрия. Как и следовало ожидать, замедляющая активность возрастает с увеличением концентрации фосфата вплоть до исследованной концентрации 0,1 М. Растворы с большей концентрацией не исследовались, так как даже при концентрации 0,1 М отмечено ухудшение прочностных характеристик полученных образцов, которые рассыпаются при легком изгибе. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1

Ингибирующее действие фосфатов натрия на процесс отверждения гипса

С (моль/л)	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇		Na ₃ PO ₄		Na ₂ HPO ₄		NaH ₂ PO ₄	
	Нач.	Оконч.	Нач.	Оконч.	Нач.	Оконч.	Нач.	Оконч.
0,1	100	270	70	120	1.0	15	4	9
0,05	90	240	39	76	10	17	5	12
0,025	80	200	18	42	19	26	4	12
0,0125	70	140	7	20	28	36	4	12
0,0063	50	80	4	10	14	27	3	10
0,0031	30	40	3	9	5	16	3.5	13

Из полученных данных видно, что при концентрации фосфата натрия 0,05 М время начала отверждения составляет около 40 минут и время полного затвердевания – около 80 минут при сохранении механической прочности,

свойственной образцам гипса, полученным с использованием воды без добавок солей. С уменьшением концентрации фосфата натрия время начала и окончания схватывания также уменьшались, однако заметный эффект наблюдался даже при концентрации 0,0125 М. Графически результаты представлены на рис. 1 и 2 (кривые красного цвета). В то время как время начала затвердения для гипса составило около 4 минут, а окончательное затвердение наблюдалось через 9 минут.

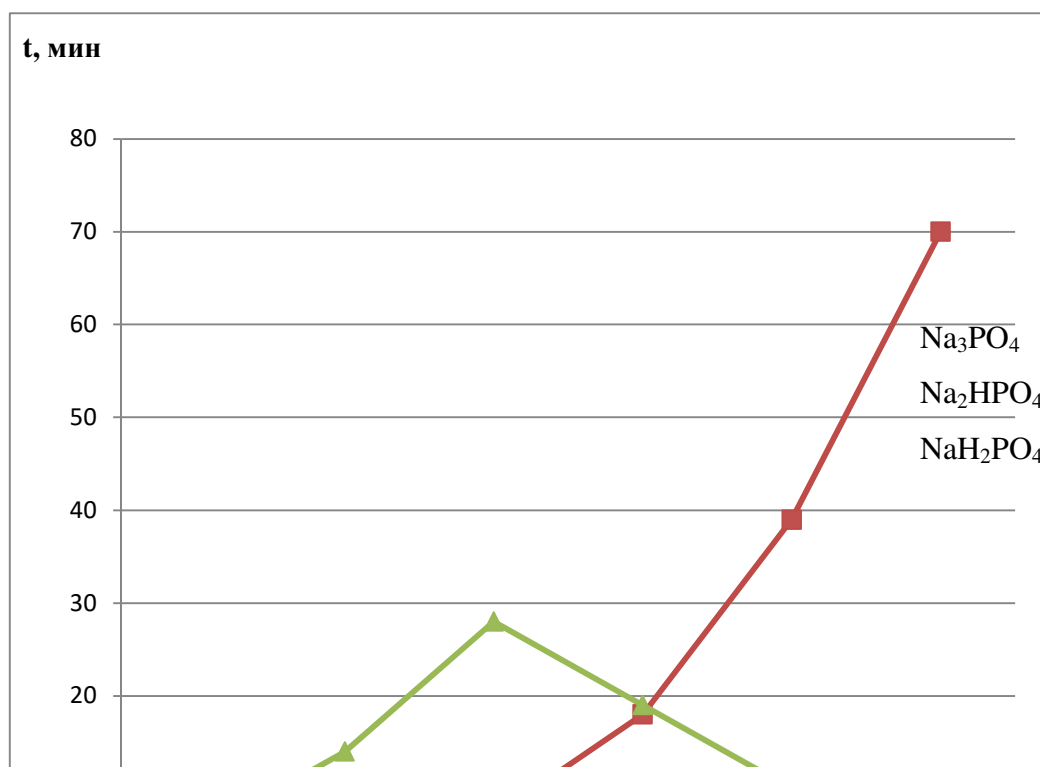


Рис. 1. Зависимость времени начала отверждения гипса от концентрации солей.

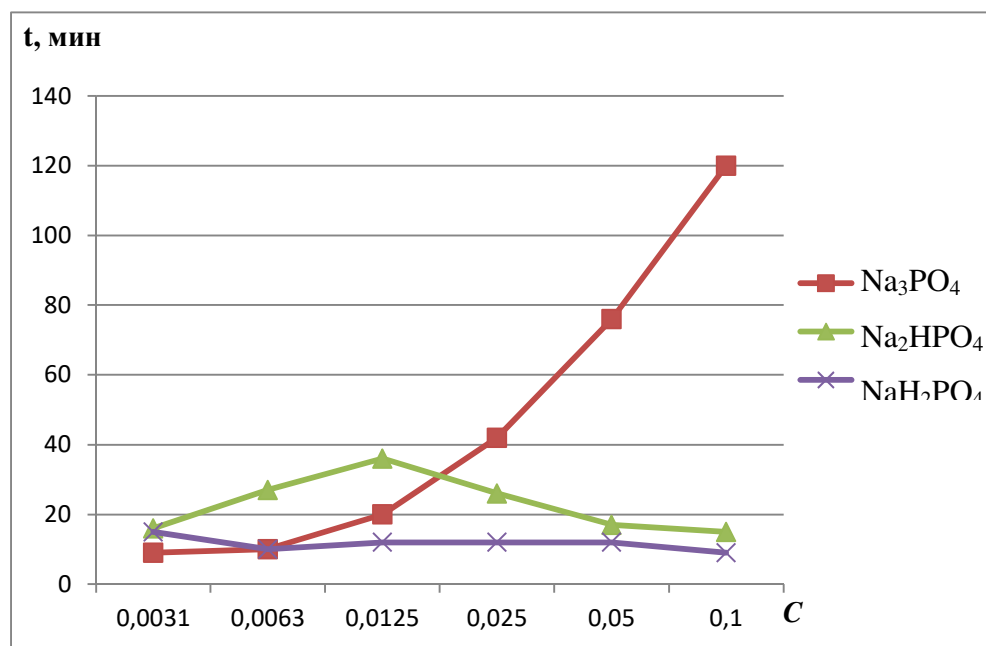


Рис. 2. Зависимость времени окончания отверждения гипса от концентрации солей.

В противоположность этому монозамещенный фосфат натрия (дигидрофосфат) проявил очень слабую ингибирующую активность как при высоких, так и при низких концентрациях. Время начала затвердевания составило около 4 минут, а окончания – около 12 минут. Результаты приведены в таблице 1 и на рис. 1 и 2.

Разнонаправленные результаты были получены для дизамещенного фосфата (гидрофосфата) натрия. Для исходной концентрации 0,1 М было отмечено даже существенное ускоряющее действие на процесс схватывания гипса, а именно время начала отверждения составило лишь 1 минуту (против 4 минут для дистиллированной воды), а время окончания практически не изменилось по сравнению с водой. При меньших концентрациях характер действия в принципе изменился на ингибирование процесса отверждения, причем максимум ингибирующего действия хорошо выражен при концентрации 0,0125 М, и ингибирующее действие значительно – около 30 минут до начала отверждения и около 40 минут до полного отверждения. Результаты приведены в таблице 1 и рисунках 1 и 2. В сравнении с фосфатом натрия гидрофосфат лишь немного уступает в ингибирующей активности.

Представилось интересным изучить и гидрофосфаты калия и аммония и сравнить полученные результаты с данными для гидрофосфата натрия. Было установлено, что для гидрофосфатов калия и аммония явный ускоряющий эффект не наблюдается, однако на концентрационных зависимостях (рисунок 2) также прослеживаются максимумы ингибирующей активности, однако при несколько иных (более высоких) концентрациях, чем для гидрофосфата натрия. Очевидно, что

и здесь с повышением концентрации начинает проявляться эффект ускорения процесса гидратации, однако он не превышает эффект замедления в исследуемом диапазоне концентраций.

Таблица 2
Ингибирующее действие гидрофосфатов натрия калия и аммония на процесс отверждения гипса

С (моль/л)	Na ₂ HPO ₄		K ₂ HPO ₄		(NH ₄) ₂ HPO ₄	
	Нач.	Оконч.	Нач.	Оконч.	Нач.	Оконч.
0,1	1.0	15	13	15	11	13
0,05	10	17	24	29	21	26
0,025	19	26	17	27	32	36
0,0125	28	36	9	21	17	29
0,0063	14	27	10	23	9	21
0,0031	5	16	4	16	3	14

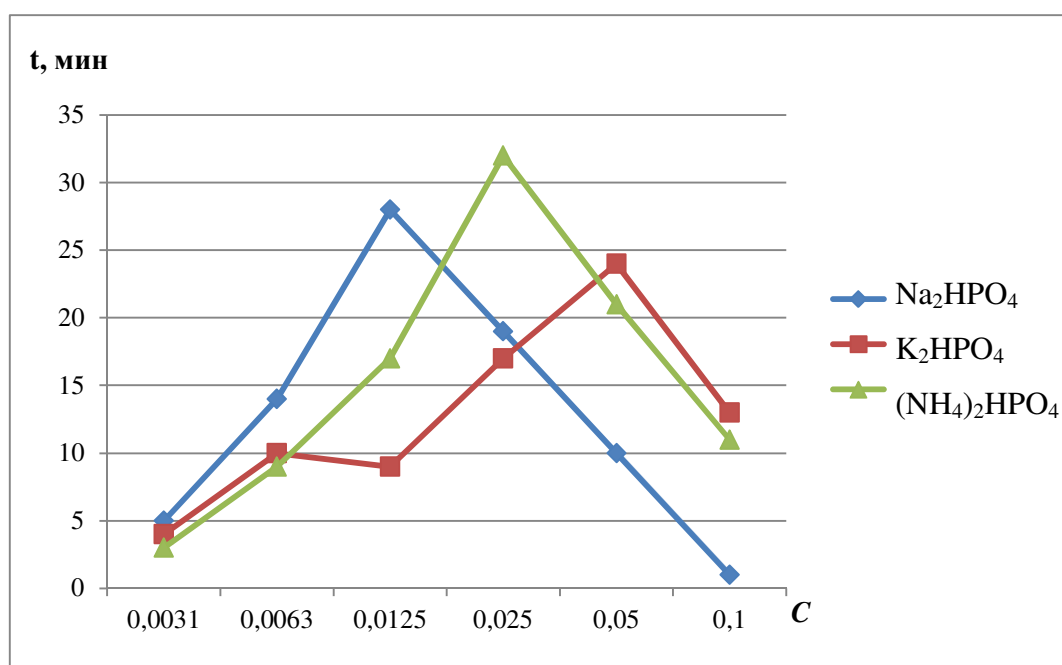


Рис. 3. Зависимость времени начала отверждения гипса от концентрации гидрофосфатов.

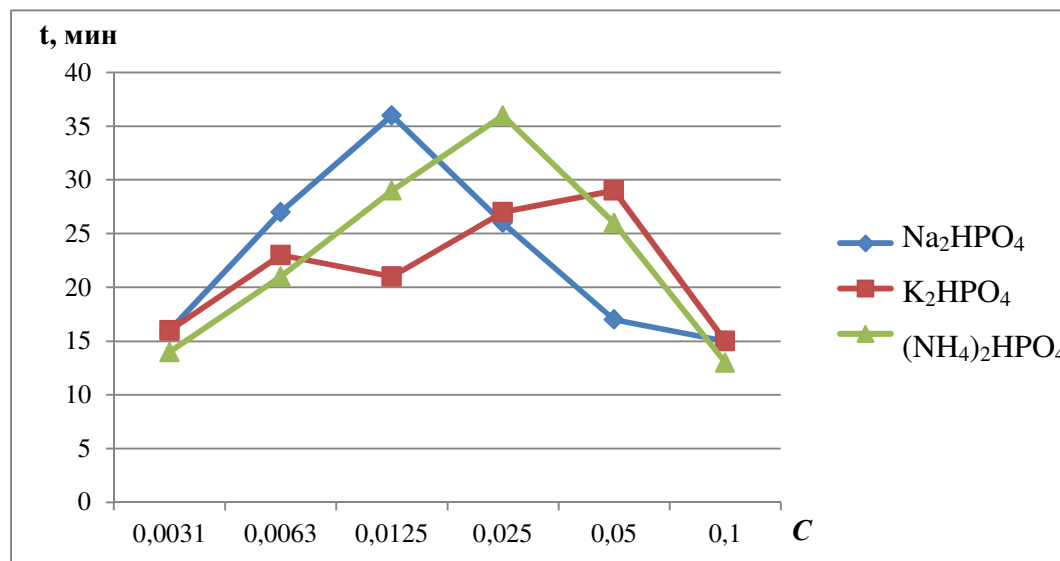


Рис. 4. Зависимость времени окончания отверждения гипса от концентрации гидрофосфатов.

Наблюдаемые эффекты ингибирования и ускорения, видимо, связаны с разными параллельно протекающими процессами, природа которых пока не вполне понятна. Возможно, что ускоряющее действие фосфатов в высоких концентрациях проявляется так же и по той же причине, как и у нейтральных солей (хлориды, нитраты, сульфаты щелочных металлов), ускоряющий эффект которых известен и описан в литературе [1].

Проведен сравнительный анализ полученных результатов по ингибирующему действию фосфатов с ранее изученными цитратами щелочных металлов и, в частности, с цитратом натрия, повторенные результаты по которому также приведены в таблице 1. Видно, что цитрат натрия проявляет определенно большую активность даже в сравнении с три- и дизамещенными фосфатами. Однако и наблюдаемый для изученных соединений эффект представляет значительный практический интерес, так как коммерческая стоимость фосфатов натрия очень низка даже в сравнении с цитратом натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучено влияние фосфата натрия, гидрофосфатов натрия, калия и аммония, а также дигидрофосфата натрия на процесс отверждения гипса.
2. Исследована концентрационная зависимость ингибирующего действия каждой из солей в диапазоне концентраций 0,1–0,0031 М.
3. Показано, что наибольшей ингибирующей активностью обладает тризамещенный фосфат натрия. Дизамещенные фосфаты натрия, калия и

аммония обладают сравнимой с фосфатом натрия активностью, а дигидрофосфат натрия практически не проявляет ингибирующую активность.

4. Практическое использование исследованных фосфатов наиболее эффективно в диапазоне концентраций 0,125–0,5 М.

Список литературы

1. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов: учебник для вузов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. Попов К. Н. Строительные материалы и изделия: учебник для вузов / К. Н. Попов, М. Б. Каддо. – М.: Высшая школа, 2005. – 438 с.
3. Пашенко А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пашенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская – Киев: Вища школа, 1985. – 440 с.
4. Сулименко Л. М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе: учебник для вузов / Л. М. Сулименко. – М.: Высшая школа, 2005. – 334 с.
5. Гришковец В. И. Влияние солей лимонной кислоты на процесс отверждения гипса. / В. И. Гришковец, Л. А. Яковишин, Е. Н. Корж // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология, химия. – 2016. – Т. 2 (68), № 3. – С. 83–89.

THE EFFECT OF SODIUM PHOSPHATES IN THE CURING GYPSUM PROCESS

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

¹*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia*

²*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia*

E-mail: vladgri@ukr.net

The aim of this work was to study inorganic phosphates as regulators of gypsum curing process. Various substituted sodium phosphates – trisubstituted sodium phosphate, sodium hydrophosphate, sodium dihydrophosphate, potassium and ammonium dihydrophosphates were taken as objects of the study.

The most active of the studied compounds was trisubstituted sodium phosphate. As expected, the inhibitory activity increases with increasing phosphate concentration up to the studied concentration of 0.1 M. In contrast, monosubstituted sodium phosphate (dihydrophosphate) showed very weak inhibitory activity at both high and low concentrations. Interesting results were obtained for disubstituted (hydrophosphate) sodium phosphate. In the initial concentration of 0.1 M, even a significant accelerating effect on the process of gypsum curing was observed. At lower concentrations, the nature of the action in principle changed to inhibition of the curing process, and the maximum inhibitory effect is well expressed at a concentration of 0.0125 M and the inhibitory effect is significant in comparison with sodium phosphate, hydrophosphate is only slightly inferior in inhibitory activity.

It was interesting to study potassium and ammonium hydrophosphates and compare the results with the data for sodium hydrophosphate. It was found that for potassium and ammonium hydrophosphates, a clear accelerating effect was not detected, but the

concentration dependences also show the maximum inhibitory activity, but at slightly different (higher) concentrations than for sodium hydrophosphate.

It was interesting to compare the results obtained on the inhibitory effect of phosphates with sodium citrate. The latter is definitely more active even in comparison with tri- and disubstituted phosphates, but the effect observed for the studied compounds is of considerable practical interest, especially since the commercial cost of sodium phosphates is very low even in comparison with sodium citrate.

Keywords: gypsum, the inhibition of curing, sodium phosphate, sodium hydrogen phosphate, sodium dihydrogen phosphate, potassium and ammonium hydrogen phosphates.

References

1. Butt Yu. M., Sychev M. M., Tamashev V. V., *Chemical technology of knitting materials: the textbook for high schools*, 472 p. (High school, Moscow, 1980). (In Russ.)
2. Popov K. N., Kaddo M. B., *Building materials and products: a textbook for high schools*, 438 p. (High school, Moscow, 2005). (In Russ.)
3. Paschenko A. A., Serbin V. P., Starchevskaya E. A., *Cementing materials*, 440 p. (High school, Kiev, 1985). (In Russ.)
4. Sulimenko L. M., *The technology of mineral binding materials and products based on them: a textbook for high schools*, 334 p. (High school, Moscow, 2005). (In Russ.)
5. Grishkovets V. I., Yakovishin L. A., Korzh E. N., Effect of citric acid salts on the process of gypsum curing, *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, **2** (3), 83 (2016). (in Russ.).