

УДК 666.913.2

DOI 10.29039/2413-1725-2024-10-3-315-322

ВЛИЯНИЕ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

Гришкова В. И.¹, Мельник В. М.¹, Яковишин Л. А.², Корж Е. Н.²

¹Институт биохимических технологий, экологии и фармации (структурное подразделение)
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь,
Республика Крым, Россия

²ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия
E-mail: vladgri@ukr.net

Изучена концентрационная зависимость ингибирующего действия моно-, ди-, три- и тетранатриевых солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) на процесс отверждения гипса. Проведено сравнение активности этих солей с тризамещенным цитратом натрия, который широко используется в качестве замедлителя отверждения в промышленно выпускаемых гипсовых составах. Показано, что наибольшей ретардантной активностью из изученных солей обладает динатриевая соль ЭДТА. Оптимальный диапазон концентраций рабочих растворов динатриевой соли ЭДТА составляет 0,025–0,05 М (0,19–0,37 %) без потери механической прочности отливок, но ингибирующее действие динатриевой соли ЭДТА в 3–4 раза слабее цитрата натрия.

Ключевые слова: вяжущие материалы, гипс, натриевые соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, цитрат натрия.

ВВЕДЕНИЕ

Использование этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и ее динатриевой соли в качестве ретардантов (замедлителей) процессов отверждения как цемента, так и гипса неоднократно описывалось в научной литературе и патентах. Публикаций по использованию ЭДТА в цементах значительно больше, чем работ по ЭДТА и гипсу. Так, например, в работе [1] изучено влияние ЭДТА на гидратацию твердеющего цемента с помощью метода альтернативно-токовой импедансной спектроскопии (ACIS) и установлено, что ЭДТА замедляет раннюю гидратацию цемента. Результаты микроструктурной характеристики раскрыли рабочий механизм ЭДТА, возникающий из-за его комплексообразующего эффекта со свободными ионами кальция. В работе [2] были исследованы как единичный эффект ЭДТА/Na₂-ЭДТА, так и синергетический эффект ЭДТА/Na₂-ЭДТА и лимонной кислоты на механизм гидратации, фазовый состав, микроструктуру и механические свойства магнийоксисульфатного цемента. Результаты показали, что комплексы Mg-EDTA, образованные ионами EDTA⁴⁻ и Mg²⁺, действовали как ядра для продуктов гидратации. В работе [3] с помощью анализа раствора и электронной микроскопии изучено влияние ЭДТА на раннюю гидратацию портландцемента.

Было показано, что ЭДТА является замедлителем гидратации цемента, и его действие объясняется с точки зрения его комплексообразования с катионами кальция. В работе [4] изучен эффект карбоновых и гидроксикарбоновых кислот на замедление гидратации портландцемента. Было установлено, что гидроксикарбоновые кислоты замедляют гидратацию посредством хелатирования кальция и поверхностной адсорбции, которая включает адсорбцию хелатного комплекса кальция преимущественно на трикальцийсиликате. Результаты моделирования показали, что гликолят кальция образует сильную сеть водородных связей вблизи поверхностей гидроксида кальция и гидратированного трикальцийсиликата и отвечает за его сильную адсорбцию на этих поверхностях.

Использование ЭДТА в качестве ингибитора кристаллизации гипса описано в [5]. Оптимальные условия для ингибирования были объяснены с точки зрения концентрации некомплексируемого лиганда, которая определяется стабильностью комплексов кальция с составом 1:1, а также степенью конкуренции протонов. Также были изучены структура, состав и морфология осаждающихся твердых веществ, выделенных из равновесных смесей по завершении процесса осаждения, и были идентифицированы грани кристаллов, на которых адсорбция наиболее вероятна. В патенте [6] было предложено использование ЭДТА и его аналогов в качестве модификаторов габитуса (формы) кристаллов гипса, но механизм действия модификаторов не исследовался и не обсуждался.

Таким образом, из приведенных работ видно, что существенную роль в процессах замедления гидратации как цемента, так и гипса играют как процессы хелатирования, так и сорбция хелатных комплексов или самих хелатирующих агентов на поверхности растущих кристаллов.

В настоящей работе исследовано влияние моно-, ди-, три- и тетранатриевых солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) на процесс отверждения гипса и изучена концентрационная зависимость ингибирующего действия этих солей в сравнении с цитратом натрия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались вещества: строительный гипс марки Г5, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б, ч.д.а.), натрий лимоннокислый тризамещенный (ч.д.а.). Мононатриевая соль ЭДТА получена в растворе путем добавления 1 эквивалента соляной кислоты. Тринатриевая и тетранатриевая соли получены путем добавления к раствору Трилона Б одного или двух эквивалентов гидроксида натрия, соответственно.

В ходе работы использовали исходные 0,1 М растворы натриевых солей ЭДТА. Путем последовательного разбавления дистиллированной водой были получены растворы следующих молярностей: 0,05; 0,025; 0,0125; 0,0062; 0,0031 и 0,0016 М.

Для получения отвержденных гипсовых образцов брали навески гипса по 2,0 г, к которым добавляли по 1,3 мл исследуемых растворов каждой из солей в разных концентрациях. Смесь интенсивно 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 при надавливании и легком ударе стеклянной палочкой перестает деформироваться и издает характерный «стеклянный» звук.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение ингибирующего действия натриевых солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) проводилось по нашей методике, заключающейся в быстром замешивании гипса с водой или растворами исследуемого модификатора с убывающей концентрацией (в весовой пропорции гипс/раствор – 1/0,65). Время начала процесса схватывания определялось по исчезновению глянцевого блеска исходной гипсовой массы, а время окончания отверждения как момент потери пластичности при надавливании на гипсовую массу твердым (металлическим или стеклянным) предметом и появления характерного «стеклянного» звука при ударе.

Исследовался диапазон молярных концентраций водных растворов натриевых солей ЭДТА от 0,1 М до 0,0031 М. В том же диапазоне концентраций для сравнения ингибирующего действия одновременно тестировался и раствор тризамещенного цитрата натрия. Концентрации исследованных растворов уменьшались с шагом 1/2, что позволяло достаточно уверенно проследить зависимость ингибирующего действия от концентрации ингибитора. Нижний предел концентрации растворов (0,0031 М) определялся по практическому исчезновению эффекта ингибирования. Полученные результаты приведены в таблицах 1, 2 и на рисунках 1, 2.

Таблица 1

Ингибирующее действие растворов натриевых солей ЭДТА на начало отверждения гипса

Концентрация С (моль/л)	Na-ЭДТА (мин)	Na ₂ -ЭДТА (мин)	Na ₃ -ЭДТА (мин)	Na ₄ -ЭДТА (мин)	Цитрат натрия (мин)
0,1000	–	40	30	11	65
0,0500	25	30	20	10	70
0,0250	18	15	15	7	80
0,0125	10	10	10	5	60
0,0063	4	6	6	4	50
0,0031	4	4	4	4	40

Примечание: время начала отверждения гипса в дистиллированной воде – 4 минуты. Для Na-ЭДТА концентрация 0,1 М недостижима из-за низкой растворимости; концентрация 0,05 М – пересыщенный раствор.

Таблица 2

**Ингибирующее действие растворов натриевых солей ЭДТА
на окончание процесса отверждения гипса**

Концентрация <i>C</i> (моль/л)	Na-ЭДТА (мин)	Na ₂ -ЭДТА (мин)	Na ₃ -ЭДТА (мин)	Na ₄ -ЭДТА (мин)	Цитрат натрия (мин)
0,1000	–	90	90	20	150
0,0500	90	180	100	19	200
0,0250	35	40	50	18	180
0,0125	25	35	40	14	150
0,0063	20	30	30	12	75
0,0031	15	15	20	12	60

Примечание: время окончания отверждения гипса в дистиллированной воде – 10–12 минут. Для Na-ЭДТА концентрация 0,1 М недостижима из-за низкой растворимости; концентрация 0,05 М – пересыщенный раствор.

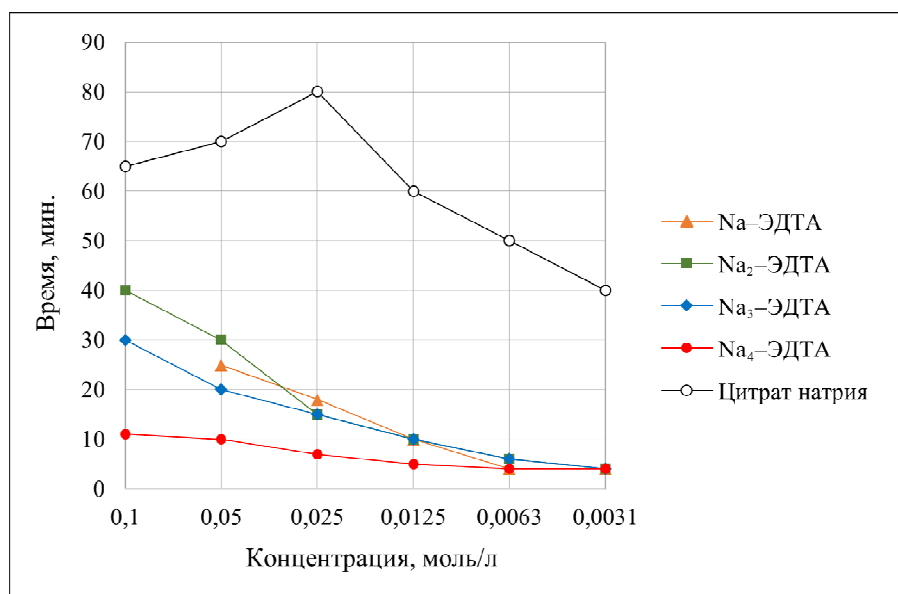


Рис. 1. Влияние натриевых солей ЭДТА и цитрата натрия на время начала отверждения гипса.

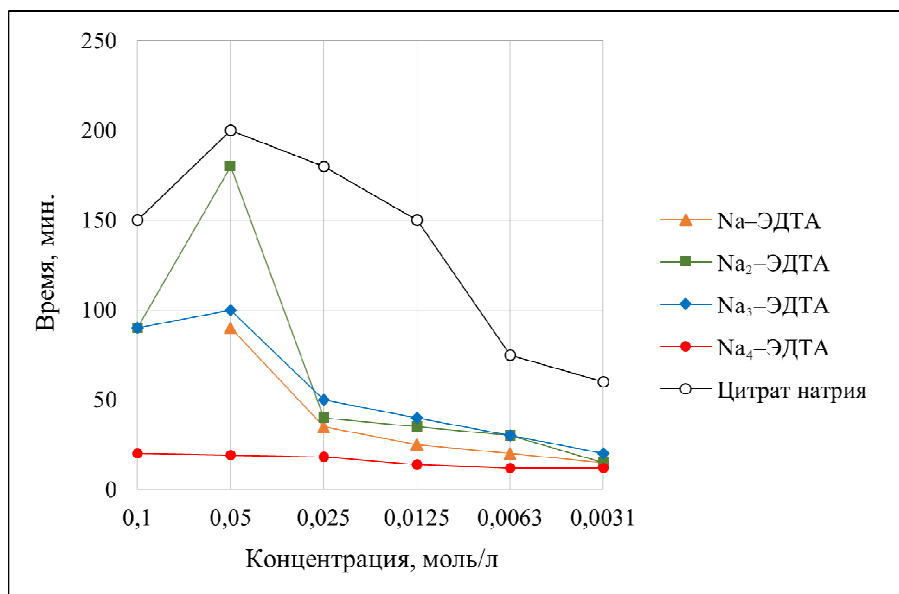


Рис. 2. Влияние натриевых солей ЭДТА и цитрата натрия на время окончания отверждения гипса.

Анализ полученных результатов показывает, что натриевые соли ЭДТА обладают ингибирующим эффектом в процессе отверждения гипса, однако их действие достаточно сильно различается. Эффект ингибирования как для начала, так и для окончания отверждения гипса наиболее выражен у динатриевой соли (Na_2 -ЭДТА), несколько слабее ингибирующее действие проявляют моно- и тринатриевые соли, а у тетранатриевой соли эффект ингибирования минимален. Наблюдаемые максимумы или плечи на кривых зависимостей ингибирующего действия от концентрации (в области 0,05–0,025 моль/л) объясняются одновременным действием двух разнонаправленных факторов – специфическим ингибированием с одной стороны и хорошо известным неспецифическим ускоряющим действием нейтральных солей вследствие увеличения ионной силы раствора, что не раз наблюдалась и в наших работах и обсуждалось в предыдущих публикациях. Сравнение действия солей ЭДТА с тризамещенным цитратом натрия показывает их меньшую относительную активность, однако их изучение было интересно с точки зрения прояснения механизма ингибирующего действия. Большинство упомянутых выше работ [1–3, 5] объясняют ингибирующую активность связыванием ионов кальция в водном растворе в комплекс и тем самым уменьшением концентрации свободных кальциевых ионов, участвующих в построении зародышевых кристаллов двуводного сульфата кальция. Однако сравнение констант устойчивости комплекса кальция с ЭДТА ($3,88 \cdot 10^{10}$) и цитратного комплекса кальция ($1,48 \cdot 10^3$) [7] показывает, что действие натриевых солей ЭДТА слабее цитрата натрия, несмотря на то, что константа устойчивости комплекса с ЭДТА на 7 порядков выше, чем в случае цитратного комплекса. Очевидно, это связано с тем, что механизм комплексообразования и связывания

свободного кальция в затворяющем растворе не является основным. С учетом выше цитированных работ [4, 5] становится понятным, что процессы сорбции модификаторов (ЭДТА или цитрата и их как натриевых, так и кальциевых солей) на поверхности растущих зародышевых кристаллов играют даже более существенную и определяющую роль в процессе отверждения гипса. Более того, в работе [8] показано, что процессы сорбции происходят и на гранях кристаллов исходного полуводного сульфата кальция, что также должно вызывать замедляющее действие на процесс его перехода в водную фазу с последующим образованием зародышей новой фазы двуводного сульфата кальция и в итоге на весь процесс отверждения полуводного гипса.

Качественное исследование прочностных свойств полученных образцов гипсовых отливок показало, что в изученном диапазоне концентраций натриевых солей ЭДТА прочность отливок не снижается до концентрации 0,025 М, тогда как для двух самых высоких концентраций затворяющих растворов кислот (0,05 и 0,1 М) наблюдалось незначительное снижение механической прочности полученных отливок. Количественное изучение прочностных свойств гипсовых отливок на сжатие и изгиб с различными модификаторами предполагается в дальнейшем в отдельном исследовании.

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что в сравнении с тризамещенным цитратом натрия эффективность наиболее активной динатриевой соли примерно в 3–4 раза ниже, но все равно представляет определенный практический интерес, особенно с учетом низкой цены технического Трилона Б. Рекомендуемый для практического использования диапазон концентраций растворов динатриевой соли ЭДТА составляет 0,025–0,05 М (0,19–0,37 %) в зависимости от желаемого времени начала схватывания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена концентрационная зависимость ингибирующего действия водных растворов натриевых солей ЭДТА на процесс отверждения гипса.
2. Показано, что из изученных солей наиболее активна динатриевая соль ЭДТА, ингибирующее действие которой в 3–4 раза слабее в сравнении с тризамещенным цитратом натрия, но может иметь практическое значение.
3. Показано, что оптимальный диапазон концентраций рабочего раствора наиболее активной динатриевой соли составляет 0,025–0,05 М (0,19–0,37 %) без потери механической прочности отливок.

Список литературы

1. Investigation of the hydration properties of cement with EDTA by alternative current impedance spectroscopy / L. Chi, W. Li, Z. Li [et al.] // *Cement and Concrete Composites*. – 2022. – Vol. 126. – P. 104365.
2. Gu K. Effects of ethylenediamine tetra-acetic acid (EDTA) and its disodium salt derivative (EDTA-Na) on the characteristics of magnesium oxysulfate (MOS) cement / K. Gu, Y. Maierdan, B. Chen // *Composites Part B: Engineering*. – 2022. – Vol. 232. – P. 109654.

3. Thomas N. L. The hydration of Portland cement, C3S and C2S in the presence of a calcium complexing admixture (EDTA) / N. L. Thomas, D. D. Double // Cement and Concrete Research. – 1983. – Vol. 13, №3. – P. 391–400.
4. Chaudhari O. Effect of carboxylic and hydroxycarboxylic acids on cement hydration: experimental and molecular modeling study / O. Chaudhari, J. J. Biernacki, S. Northrup // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52 (24). – P. 13719.
5. EDTA analogues – unconventional inhibitors of gypsum precipitation / S. Ziegenheim, A. Sztęgura, M. Szabados [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2022. – Vol. 1256. – P. 132491.
6. Способ получения гипса [Электронный ресурс]. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2448049C2/ru> (дата обращения: 26.09.2024).
7. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы / Под ред. Б. П. Никольского. – М.–Л.: Химия, 1965. – 1005 с.
8. Simultaneous effect of Na₂EDTA on the phase transformation and morphology evolution during the transformation of gypsum into α-calcium sulfate hemihydrate / A. Xiao, C. Jia, X. Fang [et al.] // New J. Chem. – 2024. – Vol. 48. – P. 4473–4481.

EFFECT OF ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID SODIUM SALTS TO THE PROCESS OF GYPSUM CURING

Grishkovets V. I.¹, Melnik V. M.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 concentration dependence of the inhibitory effect of mono-, di-, tri- and tetrasodium salts of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on the gypsum curing process has been studied. The activity of these salts has been compared with sodium trisubstituted citrate, which is widely used as a curing retarder in commercially available gypsum formulations. It is shown that the disodium salt of EDTA has the greatest retardant activity of the studied salts.

The optimal concentration range of working solutions of EDTA disodium salt is 0.025–0.05 M (0.19–0.37 %) without loss of mechanical strength of castings, but the inhibitory effect of EDTA disodium salt is 3–4 times weaker than sodium citrate. The range of molar concentrations of aqueous solutions of EDTA sodium salts from 0.1 M to 0.0031 M was studied. An analysis of the results shows that sodium salts of EDTA have an inhibitory effect during the curing of gypsum, but their effect varies quite a lot. The inhibition effect for both the beginning and the end of gypsum curing is most pronounced in disodium salt (Na₂-EDTA), mono- and trisodium salts exhibit a slightly weaker inhibitory effect, and in tetrasodium salt the inhibition effect is minimal. A comparison of the action of EDTA salts with sodium trisubstituted citrate shows their lower relative activity, however, their study was interesting from the point of view of clarifying the mechanism of inhibitory action.

A comparison of the stability constants of the calcium complex with EDTA ($3.88 \cdot 10^{10}$) and the calcium citrate complex ($1.48 \cdot 10^3$) shows that the action of EDTA sodium salts is weaker than sodium citrate, despite the fact that the stability constant of the

complex with EDTA is 7 orders of magnitude higher than in the case of the citrate complex. Obviously, this is due to the fact that the mechanism of complexation and binding of free calcium in the sealing solution is not the main one. It becomes clear that the processes of sorption of modifiers (EDTA or citrate and their both sodium and calcium salts) on the surface of growing germ crystals play a more significant and decisive role in the process of gypsum curing. A qualitative study of the strength properties of the obtained gypsum castings samples showed that in the studied range of concentrations of EDTA sodium salts, the strength of castings does not decrease to a concentration of 0.025 M, whereas for the two highest concentrations of sealing acid solutions (0.05 and 0.1 M), a slight decrease in the mechanical strength of the castings was observed.

Keywords: binder materials, gypsum, ethylenediaminetetraacetic acid sodium salts, sodium citrate.

References

1. Chi L., Li W., Li Z., Wang Z., Lu S., Liu Q., Investigation of the hydration properties of cement with EDTA by alternative current impedance spectroscopy, *Cement and Concrete Composites*, **126**, 104365 (2022).
2. Gu K., Maierdan Y., Chen B., Effects of ethylenediamine tetra-acetic acid (EDTA) and its disodium salt derivative (EDTA-Na) on the characteristics of magnesium oxysulfate (MOS) cement, *Composites Part B: Engineering*, **232**, 109654 (2022).
3. Thomas N. L., Double D. D., The hydration of Portland cement, C3S and C2S in the presence of a calcium complexing admixture (EDTA), *Cement and Concrete Research*, **13** (3), 391 (1983).
4. Chaudhari O., Biernacki J. J., Northrup S., Effect of carboxylic and hydroxycarboxylic acids on cement hydration: experimental and molecular modeling study, *Journal of Materials Science*, **52** (24), 13719 (2017).
5. Ziegenheim S., Sztęgura A., Szabados M., Kónya Z., Kukovec Á., Pálinkó I., Sipos P., EDTA analogues – unconventional inhibitors of gypsum precipitation, *Journal of Molecular Structure*, **1256**, 132491 (2022).
6. *Method of producing gypsum*, <https://patents.google.com/patent/RU2448049C2/ru> (Accessed September 26, 2024). (in Russ.).
7. Nikolsky B. P., *Chemist's handbook. Vol. 3. Chemical equilibrium and kinetics, solution properties, electrode processes*, 1005 p. (Khimiya, Moscow, Leningrad, 1965) (in Russ.).
8. Xiao A., Jia C., Fang X., Zhao J., Zhang H., Simultaneous effect of Na₂EDTA on the phase transformation and morphology evolution during the transformation of gypsum into α -calcium sulfate hemihydrate, *New J. Chem.*, **48**, 4473 (2024).