

УДК 666.913.2

DOI 10.5281/ZENODO.19659118

ВЛИЯНИЕ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ НИТРИЛОТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

Гришковец В. И.¹, Чепурок К. А.¹, Яковичин Л. А.², Корж Е. Н.²

¹Институт биохимических технологий, экологии и фармации ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Россия

²ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия
E-mail: vladgri56@yandex.ru

Изучена концентрационная зависимость ингибирующего действия моно-, ди- и тринатриевых солей нитрилотриуксусной кислоты (НТА) на процесс отверждения гипса. Проведено сравнение активности этих солей с натриевыми солями иминодиуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот, а также с тризамещенным цитратом натрия. Показано, что ретардантная активность моно-, ди- и тринатриевых солей НТА практически одинакова, и эти соединения существенно более активны, чем динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA), они более активны, чем иминодиуксусная кислота и ее натриевые соли, и сравнимы по действию с тризамещенным цитратом натрия. Оптимальный диапазон концентраций рабочих растворов натриевых солей НТА составляет 0,01–0,05 моль/л (0,26–1,28 % для тризамещенной соли) без потери механической прочности отливок.

Ключевые слова: вяжущие материалы, гипс, нитрилотриуксусная кислота, натриевые соли нитрилотриуксусной кислоты, трилон Б, цитрат натрия.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрилотриуксусная кислота $N(CH_2COOH)_3$ (НТА) – органическая молекула из класса аминокислот с тремя карбоксильными группами. НТА имеет многочисленные коммерческие применения в качестве хелатора ионов металлов, включая, главным образом, использование в чистящих средствах, промышленной очистке воды, подготовке текстиля и отделке металлов. В меньшей степени она также используется в целлюлозно-бумажной промышленности, при переработке резины, в фотопродукции, в электрохимической промышленности, при дублении кожи и в косметике [1].

Промышленно крупномасштабно производится как сама НТА (известная под синонимами Комплексон I, Идранал I, Титриплекс I), так и ее натриевые соли различной степени замещения – мононатриевая соль (Chelest НТА), динатриевая соль (Chelest NTB) и тринатриевая соль (Синтрон А, Трилон А).

К настоящему времени опубликованы патенты по использованию НТА в качестве ретарданта в обычных и магнезиальных цементах [2, 3], исследовано влияние НТА на осаждение струвита-К ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) [4], однако в литературе отсутствуют достоверные сведения с явным экспериментальным применением НТА

именно в гипсовой ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) системе, с данными о времени схватывания, прочности или фазовом превращении гипса, где НТА фигурирует как активная добавка-ингибитор/ретардер.

Поэтому целью настоящего исследования явилось изучение концентрационной зависимости ингибирующего действия натриевых солей нитрилотриуксусной кислоты на процесс отверждения гипса и сравнение активности этих солей с ранее изученными нами в этом отношении иминодиуксусной кислоты и ее натриевыми солями [5], натриевыми солями этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA) [6] и тризамещенным цитратом натрия [7].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались вещества: строительный гипс марки Г5, НТА (ч.), динатриевая соль EDTA (трилон Б, ч.д.а.), натрий лимоннокислый тризамещенный (ч.д.а.). Моно-, ди- и тринатриевые соли НТА получены путем добавления к водной суспензии НТА одного, двух или трех эквивалентных количеств гидроксида натрия, соответственно.

В ходе работы использовали исходные 0,1 М водные растворы натриевых солей НТА. Путем их последовательного разбавления дистиллированной водой были получены растворы следующих концентраций: 0,05; 0,025; 0,0125; 0,0062 и 0,0031 моль/л.

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 глянцевої 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 НТА проводилось по 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 механическом воздействии.

Исследовался диапазон молярных концентраций водных растворов натриевых солей НТА от 0,1 до 0,0031 моль/л. В том же диапазоне концентраций для сравнения ингибирующего действия одновременно тестировались и растворы динатриевой соли EDTA и тризамещенного цитрата натрия. Свободная (незамещенная) НТА не исследовалась ввиду ее очень низкой растворимости в воде (1,28 г/л или 0,0067 моль/л). Концентрации изученных растворов уменьшались с

шагом 1/2, что позволяло достаточно уверенно проследить зависимость ингибирующего действия от концентрации ингибитора. Нижний предел концентрации растворов (0,0031 моль/л) 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 NTA на начало отверждения гипса

Концентрация C (моль/л)	Na–NTA (мин)	Na ₂ –NTA (мин)	Na ₃ –NTA (мин)	Na ₂ –EDTA (мин)	Цитрат натрия (мин)
0,1000	95	56	81	40	65
0,0500	82	80	96	30	70
0,0250	77	68	81	15	80
0,0125	48	50	51	10	60
0,0063	35	35	33	8	50
0,0031	23	30	25	7	40

Примечание: время начала отверждения гипса в дистиллированной воде – 7 мин.

Таблица 2
Ингибирующее действие растворов натриевых солей NTA на окончание процесса отверждения гипса

Концентрация C (моль/л)	Na–NTA (мин)	Na ₂ –NTA (мин)	Na ₃ –NTA (мин)	Na ₂ –EDTA (мин)	Цитрат натрия (мин)
0,1000	250	170	190	90	150
0,0500	200	180	210	150	200
0,0250	185	160	185	60	180
0,0125	125	140	140	35	150
0,0063	90	90	90	30	75
0,0031	60	80	65	15	60

Примечание: время окончания отверждения гипса в дистиллированной воде – 15 мин.

Анализ полученных результатов показывает, что натриевые соли NTA обладают ярко выраженным ингибирующим эффектом в процессе отверждения гипса. При этом стоит отметить, что ингибирующее действие натриевых солей различной степени замещения практически одинаково, как это наблюдалось и для натриевых солей иминодиуксусной кислоты [5], тогда как для ранее изученных нами натриевых солей EDTA наблюдались достаточно сильные различия в ингибирующем действии солей различной степени замещения [6].

Натриевые соли NTA оказались более активны, чем иминодиуксусная кислота и ее натриевые соли [5], существенно более активны, чем натриевые соли EDTA [6] и сравнимы по действию с тризамещенным цитратом натрия [7]. В более высоких концентрациях в изученном диапазоне натриевые соли NTA даже несколько

активнее цитрата натрия, тогда как в более низких концентрациях действие цитрата натрия несколько сильнее. Но в целом нужно считать, что как ретарданты процесса отверждения гипса натриевые соли NTA вполне могут быть заменителями цитрата натрия в промышленно выпускаемых гипсовых смесях.

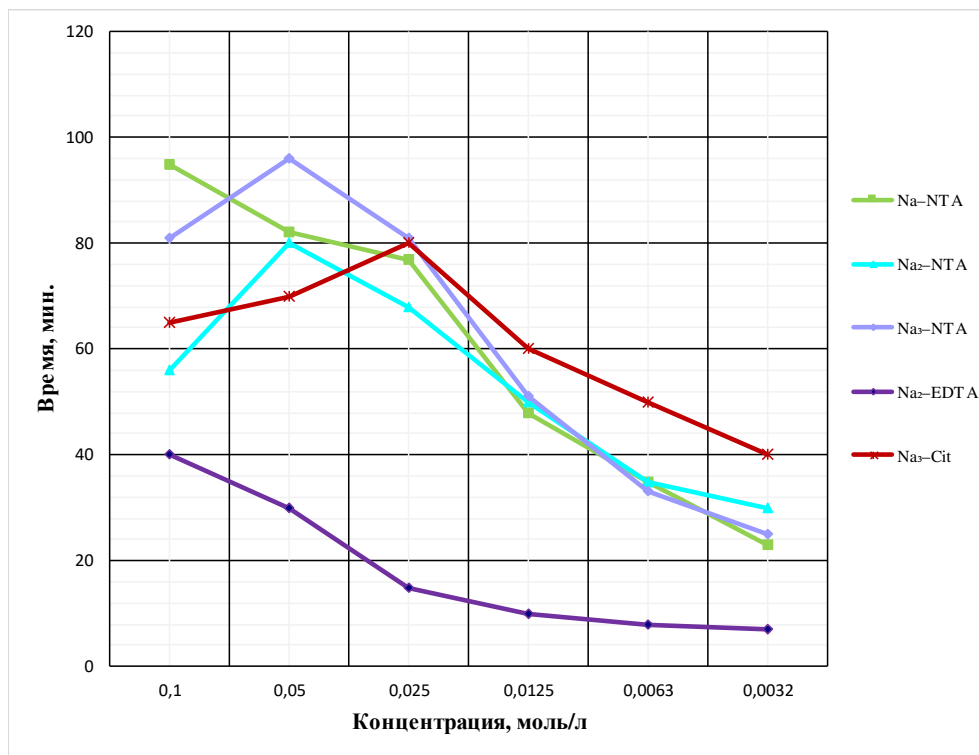


Рис. 1. Влияние натриевых солей NTA на время начала отверждения гипса.

В предыдущей статье [5] мы отмечали, что для динатриевой соли EDTA и особенно для тринатриевой соли лимонной кислоты при концентрациях выше 0,025–0,05 моль/л, наблюдается не возрастание, а снижение активности (прежде всего в отношении времени окончания процесса отверждения), что по нашему предположению связано с увеличением ионной силы вследствие возрастания концентрации ионов Na^+ (особенно для цитрата натрия). Эта же закономерность обнаружилась и для ди- и тринатриевых солей NTA, и лишь для мононатриевой соли NTA активность не падает с увеличением концентрации добавки-ретарданта вплоть до 0,1 моль/л.

Анализируя данные таблиц 1 и 2 можно заключить, что рабочим диапазоном концентраций натриевых солей NTA следует считать диапазон примерно от 0,01 до 0,05 моль/л (0,26–1,28 % для тринатриевой соли NTA) в зависимости от желаемого времени начала или окончания процесса отверждения. Для концентраций выше

0,05 моль/л, как и для других ранее изученных нами ретардантов, отмечено снижение механической прочности образцов.

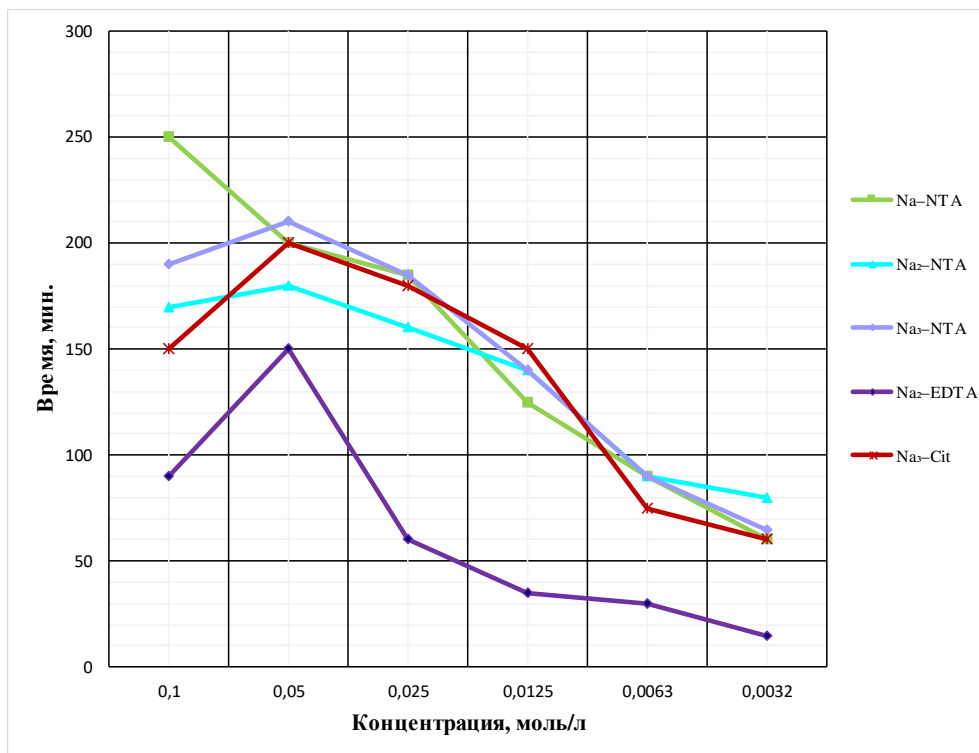


Рис. 2. Влияние натриевых солей NTA на время окончания отверждения гипса.

С точки зрения выяснения механизмов ингибирующего действия натриевых солей NTA было интересно сопоставить значения констант устойчивости кальциевых комплексов NTA, EDTA и лимонной кислоты. Связывание ионов кальция в затворяющем растворе считается одним из факторов замедления зародышеобразования и роста кристаллов двухводного гипса вследствие снижения концентрации свободных ионов Ca^{2+} , что и определяет скорость (время) процесса отверждения. Однако сопоставление констант устойчивости кальциевых комплексов NTA ($\lg K \approx 8,18$ [8], $\lg K = 6,41$ [9]) с аналогичными константами с EDTA (для Ca-HEDTA^- $\lg K = 3,51$ [10], для Ca-EDTA^{2-} $\lg K = 10,57$ [10], $\lg K = 10,59$ [8]) и с лимонной кислотой (для Ca-HCyt $\lg K = 3,09$ [8], $\lg K = 3,29$ [10]; для Ca-Cyt^- $\lg K = 3,17$ [8], $\lg K = 4,85$ [10]) обнаруживает скорее отрицательную корреляцию — в рассматриваемом ряду действие EDTA (трилона Б) оказалось наименее эффективным, тогда как устойчивость кальциевых комплексов EDTA выше устойчивости кальциевых комплексов с IDA или NTA. Но эффективность NTA сравнима с цитратом натрия, тогда как константы устойчивости цитратных комплексов кальция на 3–4 порядка ниже.

Как мы отмечали и ранее [5, 6], становится очевидно, что механизм комплексообразования и связывания свободных ионов кальция в затворяющем растворе не является основным. С учетом детально проанализированных нами в [6] оригинальных работ [11, 12] становится понятным, что процессы сорбции модификаторов (EDTA или цитрата и их как натриевых, так и кальциевых солей) на поверхности растущих зародышевых кристаллов играют, возможно, большую и даже определяющую роль в процессе отверждения гипса. Более того, в работе [13] 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена концентрационная зависимость ингибирующего действия водных растворов НТА и её натриевых солей на процесс отверждения гипса.
2. НТА и ее натриевые соли как ретарданты более активны, чем динатриевая соль EDTA (трилон Б), но менее активны (особенно в низких концентрациях), чем тризамещенный цитрат натрия.
3. Показано, что оптимальный диапазон концентраций рабочих растворов НТА и ее натриевых солей составляет 0,01–0,05 моль/л (0,13–0,66 % для незамещенной кислоты) без потери механической прочности отливка.

Список литературы

1. Anderson R. L. A review of the environmental and mammalian toxicology of nitrilotriacetic acid / R. L. Anderson, W. E. Bishop, R. L. Campbell // Crit. Rev. Toxicol. – 1985. – Vol. 15, № 1. – P. 1–102.
2. Patent US 7,244,303 B2. Set retarder compositions, cement compositions and associated methods / J. Chatterji, J. F. Heathman, D. W. Gray, B. K. Waugh. – Publ. 17.07.2007. [Электронный ресурс]. URL: <https://patents.google.com/patent/US7244303B2/en> (дата обращения: 29.10.2025).
3. Patent WIPO (PCT) WO1995032929A1. Improved water-resistant magnesite cement and process for its manufacture / I. Yaniv. – Publ. 12.07.1995. [Электронный ресурс]. URL: <https://patents.google.com/patent/WO1995032929A1/en> (дата обращения: 29.10.2025).
4. Viani A. Mechanisms of controlled crystallization of struvite-K by NTA and EDTA sodium salts / A. Viani, L. Zárybnická, R. Ševčík [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2023. – Vol. 623. – P. 127414.
5. Гришковец В. И. Влияние иминодиуксусной кислоты и ее натриевых солей на процесс отверждения гипса / В. И. Гришковец, О. А. Мойсишена, Л. А. Яковишин, Е. Н. Корж // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология, химия. – 2025. – Т. 11 (77), № 4. – С. 280–287.
6. Гришковец В. И. Влияние натриевых солей этилендиаминтетрауксусной кислоты на процесс отверждения гипса / В. И. Гришковец, В. М. Мельник, Л. А. Яковишин, Е. Н. Корж // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия. – 2024. – Т. 10 (76), № 3. – С. 315–322.
7. 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.
8. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы / Под ред. Б. П. Никольского. – М.–Л.: Химия, 1965. – 1005 с.

9. Anderegg G. Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications / G. Anderegg, F. Arnaud-Neu, R. Delgado [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 2005. – Vol. 77, № 8. – P. 1445–1495.
10. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
11. 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. 13719–13735.
12. Ziegenheim S. EDTA analogues – unconventional inhibitors of gypsum precipitation / S. Ziegenheim, A. Sztęgura, M. Szabados [et al.] // *Journal of Molecular Structure.* – 2022. – Vol. 1256. – P. 132491.
13. Xiao A. 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.

THE EFFECT OF NITRILOTRIACETIC ACID SODIUM SALTS ON THE GYPSUM CURING PROCESS

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

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

²*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia*

E-mail: vladgri56@yandex.ru

The aim of the present study was to investigate the concentration-dependent inhibitory effect of sodium salts of nitrilotriacetic acid (NTA) on the setting process of gypsum, and to compare their activity with that of iminodiacetic acid (IDA) and its sodium salts, as well as with sodium salts of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and trisodium citrate, previously studied by the authors.

The inhibitory action of sodium NTA salts was studied using our established procedure, which involves rapid mixing of gypsum with either water or aqueous solutions of the investigated modifier of decreasing concentration (gypsum to solution weight ratio of 1:0.65). The initial setting time was determined by the disappearance of the glossy surface of the freshly prepared gypsum paste, while the final setting time was recorded as the moment when the paste lost its plasticity upon gentle pressure.

The range of molar concentrations of aqueous sodium NTA salt solutions investigated was from 0.1 M to 0.0031 M. For comparison of inhibitory effects, aqueous solutions of disodium EDTA and trisodium citrate were simultaneously tested within the same concentration range.

Analysis of the obtained results demonstrates that sodium salts of NTA exhibit a pronounced inhibitory effect on the gypsum setting process. It should be noted that the inhibitory activity of sodium salts with different degrees of substitution is practically identical, as previously observed for sodium salts of IDA, whereas in the case of sodium salts of EDTA, significant differences in inhibition were found depending on the degree of substitution.

Sodium salts of NTA were found to be more active than IDA and its sodium salts, substantially more active than sodium salts of EDTA, and comparable in effect to

trisodium citrate. At higher concentrations within the studied range, sodium NTA salts showed slightly higher activity than trisodium citrate, whereas at lower concentrations the activity of trisodium citrate was somewhat greater. Overall, sodium salts of NTA can be regarded as effective retarders of gypsum setting and may serve as potential substitutes for trisodium citrate in industrial gypsum formulations.

The effective concentration range for sodium NTA salts is approximately 0.01–0.05 M (corresponding to 0.26–1.28 % for the trisodium salt), depending on the desired initial or final setting time. At concentrations above 0.05 M, a decrease in the mechanical strength of gypsum specimens was observed, similar to other retarders previously studied by the authors.

In addition, the article discusses possible mechanisms underlying the inhibitory action of sodium NTA salts.

Keywords: binder materials, gypsum, nitrilotriacetic acid, sodium salts, trilon B, sodium citrate.

References

1. Anderson R. L., Bishop W. E., Campbell R. L., A review of the environmental and mammalian toxicology of nitrilotriacetic acid, *Crit. Rev. Toxicol.*, **15** (1), 1 (1985).
2. Patent US 7,244,303 B2, Set retarder compositions, cement compositions and associated methods, J. Chatterji, J. F. Heathman, D. W. Gray, B. K. Waugh, Publ. 17.07.2007, <https://patents.google.com/patent/US7244303B2/en> (Accessed October 29, 2025).
3. Patent WIPO (PCT) WO1995032929A1, Improved water-resistant magnesite cement and process for its manufacture, I. Yaniv, Publ. 12.07.1995, <https://patents.google.com/patent/WO1995032929A1/en> (Accessed October 29, 2025).
4. Viani A., Zárybnická L., Ševčík R., Mácová P., Machotová J., Mechanisms of controlled crystallization of struvite-K by NTA and EDTA sodium salts, *Journal of Crystal Growth*, **623**, 127414 (2023).
5. Grishkovets V. I., Moysishena O. A., Yakovishin L. A., Korzh E. N., The effect of iminoacetic acid and its sodium salts on the gypsum curing process, *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, **11** (4), 280 (2025). (in Russ.).
6. Grishkovets V. I., Melnik V. M., Yakovishin L. A., Korzh E. N., Effect of ethylenediaminetetraacetic acid sodium salts to the process of gypsum curing, *Scientific Notes of Crimean V. I. Vernadsky Federal University. Biology. Chemistry*, **10** (3), 315 (2024). (in Russ.).
7. 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.).
8. Nikolsky B. P., *Chemist's handbook. Vol. 3. Chemical equilibrium and kinetics, solution properties, electrode processes*, 1005 p. (Khimiya, Moscow, Leningrad, 1965). (in Russ.).
9. Anderegg G., Arnaud-Neu F., Delgado R., Felcman J., Popov K., Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications, *Pure Appl. Chem.*, **77** (8), 1445 (2005).
10. Lurye Yu. Yu., *Handbook of Analytical Chemistry*, 456 p. (Chemistry, Moscow, 1971). (in Russ.).
11. 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).
12. Ziegenheim S., Sztęgura A., Szabados M., Kónya Z., Kukovecz Á., Pálinkó I., Sipos P., EDTA analogues – unconventional inhibitors of gypsum precipitation, *Journal of Molecular Structure*, **1256**, 132491 (2022).
13. 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).