

Hardening of agglutinant sands on lignosulphonate binding agent is the result of two processes: oxidation-reduction in the system lignosulphonate acids – persulfuric sodium in the early stages of hardening and hydration of cement in the latter stages.

В. Н. ЭКТОВА, Т. М. ЗАЯЦ, ГГТУ им. П.О. Сухого

УДК 621.74

ПРОЦЕСС УПРОЧНЕНИЯ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ НА ЛИГНОСУЛЬФОНАТНОМ СВЯЗУЮЩЕМ

Для изучения процессов, происходящих при затвердевании жидкоподвижных самотвердеющих смесей (ЖСС), были проведены дифференциально-термические и термографические исследования. Испытанию подвергали образцы смесей суточной выдержки с различным содержанием портландцемента (1, 3, 10%) при постоянном расходе лигносульфонатного связующего (9%) и надсернокис-

лого натрия (0,9%). Исследовано также влияние поверхностно-активного вещества (ПАВ) рафинированного алкиларилсульфоната (РАС) на процессы, происходящие в смеси при твердении. Полученные при исследовании образцов термографические данные приведены в таблице. Для более полной расшифровки дериватограмм были исследованы отдельные составляющие смесей.

Термографические сведения анализа смесей

Кварцевый песок – 90% Лигносульфонатное связующее ($\gamma=1,14$ г/см ³) – 10%		ЖСС №1		ЖСС №2		ЖСС №3		ЖСС №4		ЖСС №4		ЖСС №4		Примечание
%	T, °C	%	T, °C	%	T, °C	%	T, °C	%	T, °C	%	T, °C	%	T, °C	
6,1	50–165	2,05	40–90	0,10	40–50					0,25	35–90	3,3	22–100	Вода гигроскопическая (свободная)
		1,35	90–145	0,52	50–130	0,40	60–150	0,62	30–135	0,27	90–135	1,3	100–150	Вода сорбированная
		0,30	145–175	0,32	130–175	0,35	150–215	0,31	135–180	0,25	135–160			Вода кристаллизованная в $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$
0,1	165–205	0,05	175–220					0,06	180–205	0,10	160–180	0,4	150–185	Переходная область
		0,15	220–270	0,17	175–265	0,17	215–285	0,1	205–250	0,05	180–205	0,2	185–225	Переходная область
		0,95	270–390	1,04	265–385					0,15	205–255			I эффект лигносульфонатов
2,8	205–420			0,06	385–395	1,22	285–420	1,35	250–405	1,34	255–405	1,7	225–380	Переходная область
0,2	420–430	0,10	390–420	0,10	395–410			0,20	405–425	0,07	405–415	0,3	380–427	Переходная область
2,0	430–540	0,80	420–505	0,85	410–505	0,90	420–525	0,80	425–505	0,64	415–505	1,5	427–540	II эффект лигносульфонатов
0,7	540–600	0,05	505–520	0,10	505–680			0,20	505–680	0,14	505–640			
		0,10	520–1000	0,05	680–810	0,10	525–1000	0,05	680–810	0,06	640–1000	0,4	540–1000	
11,9		5,90		3,31		3,14		3,49		3,32		9,1		Общие потери массы
5,8		2,50		2,69		2,74		2,87		2,80		5,5		Потери массы без учета гигроскопической и сорбированной воды

Термографическому анализу подвергали смесь, состоящую из 10% лигносульфонатного связующего и 90% кварцевого песка. Потеря массы

прокаливаемого образца (ДТГ) начинается при 50 °C и заканчивается при 205 °C с максимальной скоростью при 110 °C, что соответствует испаре-

нию из смеси 6,2% гигроскопической и сорбированной влаги. Расширение температурного интервала, в котором удаляется свободная влага, обусловлено тем, что вода в растворе лигносульфонатов связана сорбционными силами. Вода отделяется ступенчато в несколько стадий начиная с 50 °С. После удаления гигроскопической и сорбированной воды (50–165, 165–205 °С) протекают экзотермические процессы, связанные с термодеструкцией составляющих лигносульфонатного связующего. Экзоэффекты с максимумами при 380 и 400 °С соответствуют удалению 2,8% органического составляющего, а до 600 °С – 2,7%. При 570 °С наблюдается эндотермический эффект перекристаллизации кварца из α - в β - модификацию, происходящий без изменения массы. Таким образом, для указанного состава характерными являются экзотермические эффекты термодеструкции лигносульфонатного связующего: меньшие – при 380 и 400 °С и большой – при 480 °С.

Термографический анализ портландцемента показал, что потеря массы происходит при 35–110 °С – 0,88%, что соответствует испарению гигроскопической влаги и удалению воды, сорбированной гидросиликатами кальция; при 125–170 °С – 0,83%, что соответствует удалению части кристаллизационной воды, входящей в состав гидросульфатоалюмината кальция $3\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaO}\cdot 31\text{H}_2\text{O}$. Образующаяся в процессе гидратации силикатных материалов известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ диссоциирует при 465–505 °С (максимум при температуре 480 °С) с потерей 0,16% воды, что соответствует по стехиометрическим расчетам 0,65% извести. Далее идет термическая диссоциация карбонатов кальция (сложный процесс с максимумом при 705 °С).

На дериватограмме смеси, состоящей из 0,5% ПАС, 1% воды и 98,5% кварцевого песка, отмечаются следующие эффекты: при 90 °С – удаление 1,90% воды, при 310 °С – потеря 1,2% массы с небольшим экзоэффектом, при 430 °С – потеря 1% массы со значительным выделением тепла с зашкаливанием кривой ДТА. Далее наблюдается характерный для кварца эффект перекристаллизации.

Установление основных эффектов, сопровождающих нагрев смеси, позволило проследить за всеми процессами, происходящими при твердении ЖСС.

Исследовали роль портландцемента, лигносульфонатного связующего и персульфата натрия на механизм самозатвердевания смесей. За базовый состав выбрана смесь, содержащая кварцевый песок, лигносульфонатное связующее ($\gamma=1,14\text{г}/\text{см}^3$) – 10%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 0,9% с содержанием портландцемента 1, 3, 5 и 10%. Данные о потере массы исследованных составов в соответствующих интервалах температур приведены в таблице.

Смесь, содержащая в своем составе 1% цемента, имеет наибольшую влажность, равную 3,40%.

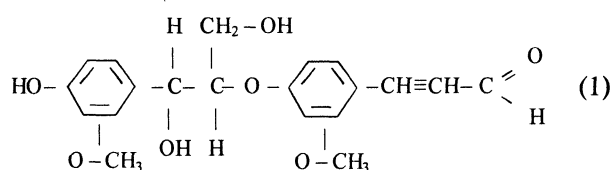
Так как вода входит в состав гелевых образований, то она удаляется в широком температурном интервале 40–165 °С. Другие составы имели меньшую влажность. В таблице введена строка «потеря массы без учета гигроскопической и сорбированной воды», которая позволяет сравнивать степень окисления лигносульфонатов изучаемых составов. При более высокой температуре (максимум 165–180 °С) в смеси происходит удаление части кристаллизационной воды из трехсульфатной формы гидросульфатоалюмината кальция, образующегося при гидратации алюмината портландцементного клинкера в присутствии сернокислого кальция. Далее следуют два экзотермических эффекта, которые характерны для лигносульфонатов. Однако в составах с различным количеством портландцемента эти эффекты изменяют свою величину. Причиной этого следует считать частичное окисление лигносульфоновой кислоты, содержащейся в лигносульфонатном связующем, перекисной цепочкой надсернокислого натрия. Необходимо отметить, что на дериватограммах этих составов ЖСС при выдержке 1 сут отсутствуют эффекты $\text{Ca}(\text{OH})_2$, всегда выделяющейся при гидратации портландцемента, а также сопутствующие извести эффекты карбоната кальция при 705 °С. Следует полагать, что известь поглощается при твердении ЖСС подобных составов. Увеличение экзоэффекта лигносульфонатов на кривой ДТА при температуре 365–370 °С и одновременное уменьшение экзоэффекта при 465–485 °С свидетельствует об изменении состава лигносульфонатов при их окислении персульфатом натрия с участием в этом процессе извести. Чем больше вводится в смесь портландцемента, тем меньше становятся эти эффекты, т. е. выделяющаяся при гидратации цемента известь играет в происходящем окислительно-восстановительном процессе существенную роль. Из других эффектов нужно отметить на кривой ДТА эндотермический эффект при температуре 575 °С, происходящий без потерь массы, относящийся к перекристаллизации кварца из α - в β - модификацию.

Для уточнения происходящих процессов были проведены дополнительные исследования по прокаливанию гелевой составляющей, образовавшейся при твердении ЖСС с 10% цемента через 1 сут, которая была выделена отмучиванием в воде затвердевшей ЖСС. Взвесь была деконтирована от осевшего на дно песка, отфильтрована и высушена при комнатной температуре. Следует отметить, что в этом случае навеска материала была меньше 0,39 г, что сказалось на величинах эффектов, которые в данном случае нельзя сравнивать с приводимыми ранее. Тем не менее на кривых отчетливо заметны эффекты при 390 и 485 °С, характерные для лигносульфонатов, окисленных персульфатом натрия, что подтверждает сказанное выше о природе процесса самозатвердевания ЖСС подобных составов.

Проверено изменение состояния смеси, выдержанной в течение 16 сут. При сравнении с тем же образцом, но при суточной выдержке отмечена их идентичность по всем температурным областям. Исключение составляет появление в образце 16-суточной выдержки эндотермического пика при 495 °С, который свидетельствует о наличии в образце Ca(OH)₂ несвязанной лигносульфоными кислотами.

По-видимому, процесс гелеобразования с окислением лигносульфонатов протекает в ранние сроки твердения, а дальше возможно твердение портландцемента по пути, близкому к известному. Однако величина этого процесса незначительна по сравнению с процессом окисления лигносульфоновой кислоты и гелеобразования с поглощением Ca(OH)₂. Исходя из вероятностного строения лигносульфоновых кислот, содержащихся в лигносульфонатном связующем в количестве до 60%, используя данные о характере продуктов протекающих процессов, полученных при помощи дериватографии, можно предложить следующую схему механизма твердения.

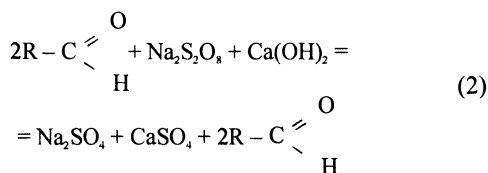
Предполагаемую структурную формулу лигнина



для сокращения можно записать в виде $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$, выделив как самую значимую в происходящих

процессах карбонильную группу $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$. При окислении карбонильной группы перекисной цепочки $-\text{O}-\text{O}-$, входящей в состав персульфата

натрия, происходит восстановление $\text{O}_2^{-2} + 2e \longrightarrow 2\text{O}^{-2}$, что в итоге можно выразить уравнением реакции:



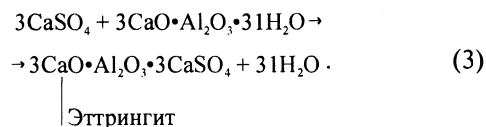
В результате реакции в щелочной среде образуются сернокислые соли кальция и натрия, а наряду с ними в лигносульфонате возникают карбоксильные группы, изменяющие pH среды смеси и поглощающие Ca⁺⁺ с образованием лигносульфонатов кальция и с переводом их в гелевую сетчатую структуру; при этом катион кальция играет также активную роль комплексообразователя. Возможно также образование сложно-

эфирных групп $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{C}- \end{array}$ с выделением молекул воды.

Одновременно в щелочной среде могут протекать и другие окислительно-восстановительные процессы с участием спиртовых групп $-\text{CH}_2\text{OH}$, которые в дальнейшем могут окисляться по приведенной выше реакции до карбоксильных групп.

Возможно также окисление аналогичных групп гексоз- и пентоз-сахаров, однако эффект твердения ЖСС при этом не будет интенсифицироваться. Повышенное содержание в лигносульфонатах связующих гексоз- и пентоз-сахаров увеличивает расход окислителя.

Образующийся в результате процесса окисления-восстановления CaSO₄ участвует в образовании трехсульфатной формы гидросульфалюмината кальция при гидратации алюминатов и алюмоферритов кальция портландцементного клинкера (эндотермические эффекты этtringита при 165 °С)

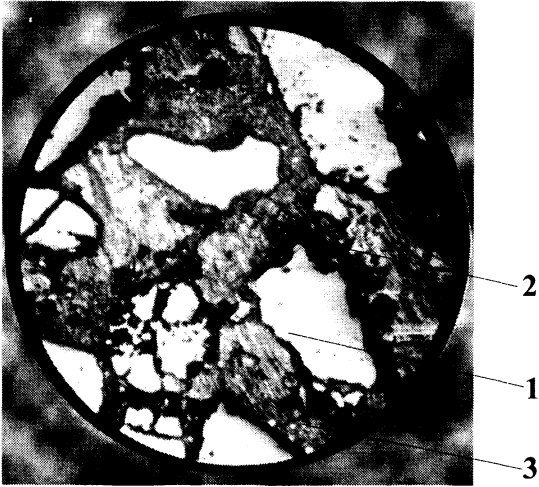


Этtringит также принимает участие в образовании коллоидной гелевой структуры в ЖСС.

При затвердевании ЖСС Na₂SO₄ выделяется в мелкокристаллическом состоянии и равномерно распределяется в образовавшемся геле. О его присутствии в таком виде свидетельствует слабый эндотермический эффект плавления (температура 884 °С).

В таблице приведены потери массы при прокаливании ЖСС с содержанием 10% цемента и 0,5% ПАС.

Некоторое разупрочнение смеси при добавлении в ее состав ПАВ объясняется его влиянием в формировании структурных особенностей – крупных пор, заполненных водой, возникших в результате пенообразования. ПАВ увеличивает количество воды, связанной с гелем, т. е. повышает пористость образца. Количество образовавшегося геля при этом не увеличивается. Существенных количественных отличий в фазовом состоянии ЖСС при вводе в ее состав ПАВ не наблюдается.



Структура смеси: 1 – зерна песка; 2 – непрореагировавший цемент; 3 – гель с вкраплениями продуктов гидратации цемента

Протекание окислительно-восстановительных процессов в смесях на лигносульфонатных связующих и персульфате натрия возможно при наличии щелочной среды. Среда обеспечивается введением в смесь портландцемента.

Структура затвердевшей смеси представлена на рисунке.

Следовательно, упрочнение цементных ЖСС с добавкой надсернистого натрия происходит вследствие протекания двух процессов: окислительно-восстановительных в системе лигносульфоновые кислоты – надсернистый натрий на ранних этапах затвердения и гидратации цемента на более поздних.

**ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР МАШИНОСТРОЕНИЯ**

«МЕТАЛЛУРГ»

ул. Кузнецкий мост, 21/5, г. Москва, К-31, Россия, ГСП-6, 107996.

Тел.: (095) 925-1910, 921-054, 923-0804; Факс: (095) 928-90-16,

E-mail: itcm-metallurg@mtu-net.ru; www.itcm-metallurg.ru

ВНИМАНИЕ! ПЕРВАЯ ВЫСТАВКА в 2004 году.

ИТЦМ «Металлург» приглашает принять участие в работе Международной выставки «МЕТАЛЛУРГИЯ–ЛИТМАШ-2004», которая состоится 24–27 мая 2004 г. в Москве в выставочном комплексе «Экспоцентр на Красной Пресне» в павильоне «Форум».

Опыт участия предприятий и фирм на коллективном стенде ИТЦМ «Металлург» на предыдущих выставках показал высокую эффективность. Участники коллективного стенда награждены дипломами выставки.

ИТЦМ «Металлург» приступил к формированию коллективного стенда на выставке «МЕТАЛЛУРГИЯ-ЛИТМАШ-2004» под девизом «Отливки: производство, оборудование, технологии, материалы».

Экспонаты представляются в виде натуральных образцов, планшетов, видеофильмов, фотографий, рекламных проспектов.

ПРИГЛАШАЕМ ВАС принять участие в работе выставки на коллективном стенде ИТЦМ «Металлург», продемонстрировать широкому кругу посетителей Ваши изделия, технологии, оборудование, материалы, а также завязать новые контакты.

Дополнительную информацию можно получить по тел.: (095)923-0804 Кузнецов Евгений Иосифович, 921-5054 Ковалев Феликс Иванович.