

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ МЕДЛЕННО ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ ФОСФОПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

IV. ГИДРАТАЦИЯ МЕДЛЕННО ГИДРАТИРУЮЩЕГОСЯ
ФОСФОПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ
 HF , H_2SiF_6 И ПРОДУКТОВ ИХ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ АММИАКОМ

Г. О. ГРИГОРЯН, А. П. ЗАХАРОВА, Г. А. ПАРОНЯН и А. Б. МУРАДЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 IX 1984

Изучены процессы гидратации медленно гидратирующегося фосфополугидрата (МГФП) и α -полугидрата сульфата кальция в присутствии HF , H_2SiF_6 и их солей, а также влияние NH_4F и KF на физико-механические свойства α -полугидрата и МГФП. Установлено, что указанные соли являются ускорителями гидратации. Уменьшение количества катиона аммония в солевых растворах приводит к снижению их инициирующего воздействия. Применение растворов фторидов аммония в качестве ускорителей схватывания гипсовых вяжущих исключает явление высола, увеличивает прочностные показатели и сокращает сроки схватывания.

Инициирующее воздействие NH_4F на процесс гидратации объясняется образованием коллоидного фторида кальция, который взаимодействует с комплексными фосфатами кальция, хемосорбированными на активных центрах фосфополугидрата сульфата кальция с образованием устойчивых коллоидов. К освобожденным активным центрам присоединяются гидроксильные анions или молекулы воды, что приводит к ускорению процесса гидратации.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Известно, что фтористый натрий является ускорителем гидратации полугидрата сульфата кальция [1], но вызывает явление высола на поверхности изделия, что ограничивает область его применения.

В качестве добавок, не вызывающих явление высола, нами было изучено влияние NH_4F , KF [2]. Позже эти соли как ускорители схватывания были описаны в работах [3, 4].

В опытах использовали следующие образцы полугидрата сульфата кальция: 1) α -гипс, полученный по способу ИОНХ АН Арм.ССР; 2) промышленные образцы полугидрата, отобранные на Воскресенском и Винницком комбинатах; 3) Воскресенский МГФП, промытый и непромытый, подсушенные при 120° . На первых двух образцах изучалось влияние добавок солей NH_4F и KF на физико-механические свойства α -гипса и МГФП. Результаты представлены в табл. 1.

Опыты проводились следующим образом. После определения нормальной густоты и сроков схватывания [1] заливались кубики размером $7 \times 7 \times 7$ см, которые после сушки до постоянной массы испытывались на прочность при сжатии. Наблюдение за кубиками в течение 6 месяцев в комнатных условиях выявило полное отсутствие явления высола. Как

видно из табл. 1, применение фторида аммония исключает высол, увеличивает прочностные показатели в случае высокопрочного гипса более чем на 30% и резко сокращает сроки схватывания.

Таблица 1

Влияние фторидов на физико-механические свойства α -гипса и полугидрата

Добавка	Количество добавки, масс. %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии, МПа через		Примечание
		начало	конец	1 сутки	28 суток	

α -гипс

		15	82	—	300	высол отсутствует
NaF	0,05	9—30	42	—	330	обильный высол
.	0,15	6—30	20	—	360	
.	0,25	5	15	—	386	
.	0,35	4	11	—	390	
NH ₄ F	0,05	13	60	—	340	высол отсутствует
.	0,15	10	28	—	385	
.	0,22	6—30	20	—	454	
.	0,35	6	12	—	460	
KF	0,05	14	60	—	340	высол отсутствует
.	0,15	10	38	—	370	
.	0,22	8	35	—	380	
.	0,34	5—30	16	—	410	
.	0,40	4—30	12	—	400	

Воскресенский фосфополугидрат

NH ₄ F	0,3	10	40	22	50	высол отсутствует.
.	0,5	4	15	110	200	содержание P ₂ O ₅ общ —
.	0,7	3	16	48	160	1,38%, P ₂ O ₅ в.р. —0,59%
.	1,0	4	13	91	190	

Винницкий фосфополугидрат

NH ₄ F	—	7—30	40	—	—	высол отсутствует.
.	0,1	7—30	40	25	60	содержание P ₂ O ₅ общ —
.	0,3	6—30	45	57	120	2,62%, P ₂ O ₅ в.р. —1,43%
.	0,7	3—30	11	70	110	
KF	0,7	5—30	14	40	—	

* в. р. — воднорастворимое.

Третий образец был модельным для изучения гидратации МГФП.

Зависимости степени гидратации от количества добавляемого фторида аммония и ее продолжительности представлены на рис. 1, 2. Количество добавки NH₄F изменялось от 0,05 до 1%, продолжительность гидратации: 1, 3 и 6 ч, 1, 3 и 7 суток. Как видно из рис. 1, 2, увеличение количества фтористого аммония положительно влияет на процесс гидратации. Установлено, что положительный эффект фтористого аммония в

случае промытого гипса, особенно при низких концентрациях, выражен более наглядно, чем в случае непромытого гипса (рис. 1, 2 кр. 1, 2).



Рис. 1. Влияние добавки NH_4F на скорость фазового превращения непромытого фосфополугидрата в дигидрат в зависимости от времени: 1—1 ч, 2—3 ч, 3—6 ч, 4—1 сут, 5—3 сут, 6—7 сут.

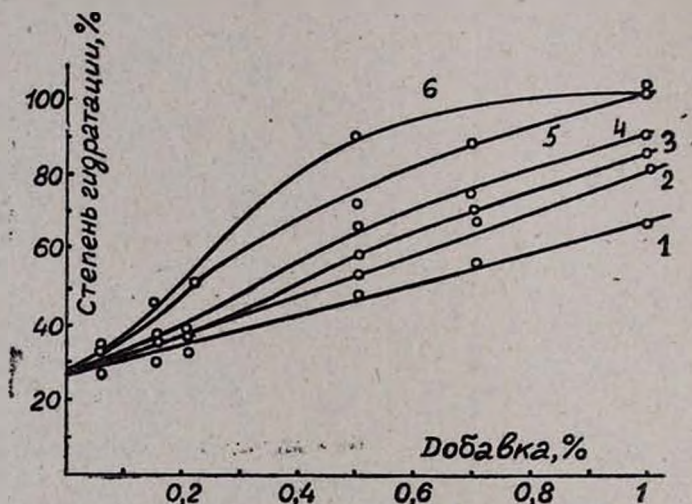


Рис. 2. Влияние добавки NH_4F на скорость фазового превращения промытого фосфополугидрата в дигидрат в зависимости от времени: 1—1 ч, 2—3 ч, 3—6 ч, 4—1 сут, 5—3 сут, 6—7 сут.

Влияние плавиковой кислоты и NH_4F при молярном соотношении $\text{NH}_4 : \text{F} = 1 : 3$; $1 : 2$; $1 : 1$ на степень гидратации непромытого фосфополугидрата представлено в табл. 2.

Как видно из табл. 1, нейтрализация плавиковой кислоты аммиаком оказывает положительный эффект на гидратацию непромытого фосфополугидрата.

Для исследования гидратации в присутствии H_2SiF_6 и растворов, нейтрализованных аммиаком при молярных соотношениях $\text{NH}_4 : \text{F} = 1 : 1$; $1 : 2$; $1 : 3$, была использована кремнефтористоводородная кислота, в которой содержание $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,04\%$, взвешенного $\text{SiO}_2 = 35,4 \text{ г/л}$, $\text{H}_2\text{SiF}_6 = 5,7\%$. Перед исследованиями кислота предварительно фильтровалась до-

удаления взвеси SiO_2 , затем нейтрализовалась аммиаком при соотношениях $\text{NH}_4 : \text{F} = 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3$. Опыты проводили с непромытым и промытым полугидратом, результаты представлены на рис. 3 и 4. Как видно из полученных результатов, в случае применения кремнефтористоводородной кислоты степень нейтрализации влияет на степень превращения фосфополугидрата более резко, чем в случае плавиковой кислоты. Неполная нейтрализация кремнефтористоводородной кислоты аммиаком приводит к ухудшению иницирующего воздействия на процесс гидратации фосфополугидрата. При нейтрализации кремнефтористоводородной кислоты до соотношения $\text{NH}_4 : \text{F} = 1 : 1$ степень гидратации при добавке 0,3% F через сутки, в случае промытого и непромытого фосфополугидратов, достигает 100% (рис. 3, 4 кр. 2).

Таблица 2

Зависимость гидратации непромытого фосфополугидрата от степени нейтрализации фтористоводородной кислоты аммиаком

Молярное соотношение $\text{NH}_4 : \text{F}$	Добавка, масс. %	Степень гидратации, %				
		часы		сутки		
		3	6	1	3	7
HF без нейтрализации	0,1	23,1	29,4	34,5	94,0	76,0
	0,3	30,8	39,7	43,8	73,0	88,7
1 : 3	0,1	27,5	27,2	43,9	100,0	100,0
	0,3	35,4	37,5	49,0	81,0	97,5
1 : 2	0,1	33,0	27,7	41,5	100,0	100,0
	0,3	38,2	35,8	47,0	90,0	97,5
1 : 1	0,1	28,5	30,05	50,50	100,0	100,0
	0,3	34,8	37,20	49,70	100,0	100,0

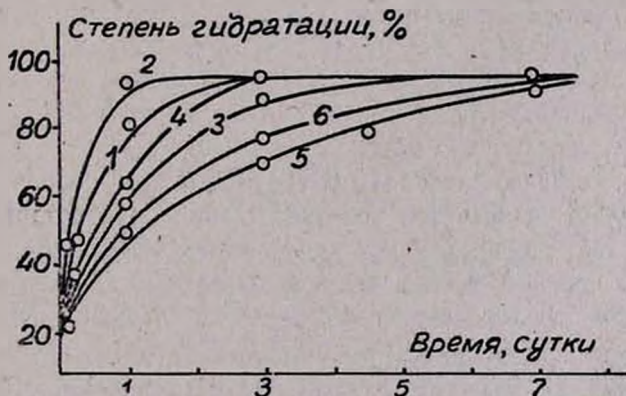


Рис. 3. Влияние кремнефтористой кислоты, нейтрализованной различным количеством аммиака, на скорость фазового превращения непромытого фосфополугидрата в двугидрат в зависимости от времени: 1—0,1% F, 2—0,3% F ($\text{NH}_4 : \text{F} = 1 : 1$), 3—0,1% F, 4—0,3% F ($\text{NH}_4 : \text{F} = 1 : 2$), 5—0,1% F, 6—0,3% F ($\text{NH}_4 : \text{F} = 1 : 3$).

Обсуждение результатов

При взаимодействии солей фтористоводородной и кремнефтористоводородной кислот с гипсом происходят реакции

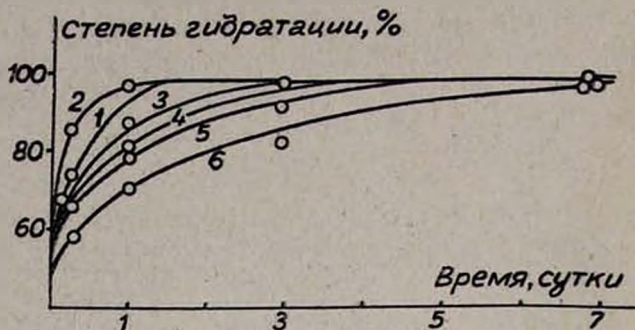
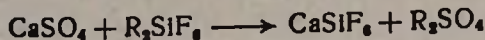
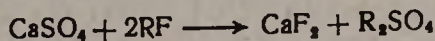


Рис. 4. Влияние кремнефтористой кислоты, нейтрализованной различным количеством аммиака, на скорость фазового преобразования промытого фосфополугидрата в двугидрат в зависимости от времени; 1—0,1% F, 2—0,3% F ($\text{NH}_4:\text{F}=1:1$), 3—0,1% F, 4—0,3% F ($\text{NH}_4:\text{F}=1:2$), 5—0,1% F, 6—0,3% F ($\text{NH}_4:\text{F}=1:3$).

Известно, что сульфат калия образует с сульфатом кальция двойные соли $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5], а сульфат аммония—двойную соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ [7]. Образование двойных солей зависит от процентного содержания K_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в системах $\text{CaSO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$, температуры и содержания CaSO_4 в растворе. Так, при 0° для образования $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ необходимо, чтобы содержание K_2SO_4 в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{—K}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ составляло не менее 2%, при 20° — 2,5%, а при 40° — 4,0%. Образование $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ происходит при концентрациях сульфата аммония 34,85% при 25° [6] и 5% при 100° при содержании CaSO_4 в растворе 0,5 масс. %.

В наших исследованиях соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и K_2SO_4 образуются в сравнительно малых количествах непосредственно на поверхности гипса. Предполагается, что происходит хемосорбция образующегося сульфата с достаточно прочной связью, что и исключает явление высолы.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что степень гидратации в присутствии ионов H^+ , F^- , NH_4F зависит от их концентрации. Однако оптимальный эффект, полученный при использовании NH_4F и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, показывает, что положительное действие F^- и SiF_6^{2-} ионов проявляется, когда соответствующие кислоты нейтрализованы полностью аммиаком.

В работе [3] ускоряющее действие NH_4F на процесс гидратации и твердения α -полугидрата объясняется образованием коллоидного CaF_2 , который способствует гетерогенному зарождению кристаллов.

Известно, что CaSiF_6 частично растворяется в воде и разлагается на коллоидные CaF_2 , SiO_2 и H_2SiF_6 . Известно также, что фторид кальция образует устойчивые коллоиды с фосфатом кальция и кремниевой кислотой [7].

Исходя из этого можно предположить, что причиной ускоряющего действия фторида кальция является его взаимодействие с комплексными фосфатами кальция, хемосорбированными на активных центрах фосфолугидрата сульфата кальция с образованием устойчивых коллоидов. При этом к освобожденным активным центрам присоединяются группы OH или молекулы воды, что приводит к ускорению процесса гидратации.

ԴԱՆԴԱՂ ՀԻԴՐԱՏԱՑՎՈՂ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՖՈՍՖՈԿԻՍԱԼԻԴՐԱՏԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

IV. ԴԱՆԴԱՂ ՀԻԴՐԱՏԱՑՎՈՂ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ԿԻՍԱԼԻԴՐԱՏԻ ԵՎ α -ԿԻՍԱԼԻԴՐԱՏԻ
ՀԻԴՐԱՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ HF , H_2SiF_6 , NH_4F ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ՉԵՂՔԱՑՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Ա. Պ. ԶԱԽԱՐՈՎԱ, Գ. Ա. ՊԱՐՈՆԻԱՆ ԵՎ Բ. ՄՐԱԴԻԱՆ

Ուսումնասիրված է դանդաղ հիդրատացվող կալցիումի սուլֆատի կիսահիդրատի և α -կիսահիդրատի հիդրատացման պրոցեսի արագությունը HF , H_2SiF_6 , ինչպես նաև NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ և այդ թթուների մասնակի չեզոքացումից ստացված արգասիքների առկայությամբ:

Ապացուցված է, որ օգտագործելով NH_4F և $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ որպես արագացուցիչներ մեծանում է գիպսից պատրաստված իրերի մեխանիկական ամրությունը և միաժամանակ բացառվում է գիպսի իրերի վրա աղաքայացման պրոցեսը: Վերը նշված նյութերի դրական ազդեցությունը հիդրատացման պրոցեսի վրա բացատրվում է կալում կոլոիդների առաջացումով CaF_2 և ֆոսֆոգիպսում եղած ֆոսֆատների փոխազդեցությամբ: Կոլոիդների առաջացումը բերում է գիպսի մոլեկուլում ակտիվ կենտրոնների ստեղծման, որոնց վրա աղսորդվում են OH խմբեր կամ ջրի մոլեկուլներ, որոնք և արագացնում են հիդրատացման պրոցեսը:

A STUDY OF THE HYDRATION PROCESS OF SLOW HYDROLIZABLE CALCIUM SULPHATE (PHOSPHOSEMIHYDRATE)

IV. HYDRATION OF SLOW HYDROLIZABLE CALCIUM SULPHATE
SEMIHYDRATE AND α -SEMIHYDRATE IN THE PRESENCE OF
 HF , H_2SiF_6 , NH_4F AS WELL AS PRODUCTS OF PARTIAL NEUTRALIZATION
OF THESE ACIDS

Gr. H. GRIGORIAN, A. P. ZAKHAROVA, G. A. PARONIAN and A. B. MURADIAN

The hydration rate of slow hydrolizable calcium sulphate semihydrate and α -semihydrate in the presence of HF , H_2SiF_6 , as well as NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ and partial neutralization products of these acids has been investigated. It has been demonstrated that the use of NH_4F and $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ as promoters leads to an increase in the mechanical strength of the objects made of gypsum and at the same time excludes the salt

formation process on them. The positive action of the compounds mentioned above on the hydration process is explained by the formation of stable colloids by the interaction between CaF_2 and phosphates present in the phosphogypsum. Colloid formation leads to the creation of active centers in the gypsum molecule on which OH groups or water molecules are adsorbed, thus promoting the hydration process.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Справочник по производству гипса и гипсовых изделий, под ред. К. А. Зубарева, Госхимиздат, М., 1963.
2. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, А. П. Захарова, Авт. свид. СССР № 485083, Бюлл. изобр. № 35 (1975).
3. В. И. Гашкова, Е. И. Савинкова, А. В. Гриневич, В. Н. Загвоздина, Уральск. политехн.-т, Свердловск, 1974, № 725—74 Деп.
4. Пат. ФРГ, № 2609124 1977, РЖХ 1978, 12М 196П.
5. E. Elpeltauer, *Toning-Ztg.*, 97, 1 (1973).
6. Arthur E. Hill, Nicola, J. Am. Chem. Soc., 57, 645 (1935).
7. Mellor's Comprehensive Treatise Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. III, p. 695, vol. VI, p. 651, 1961.

Армянский химический журнал, т. 38, № 10, стр. 630—640 (1985 г.)

УДК 543.42,062 : 546.882

МЕТИЛЕНОВЫЙ ЗЕЛЕНЫЙ И ТОЛУИДИНОВЫЙ ГОЛУБОЙ В КАЧЕСТВЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА МОЛИБДОНИОБИЕВУЮ КИСЛОТУ

Ф. В. МИРЗОЯН, **В. М. ТАРАЯН** и А. А. КАРАПЕТЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IX 1984

Установлено образование различных по молибдену рядов (8-ого, 10-ого или 12-ого) соединений молибдониобиевой кислоты (МНК) с основными красителями (ОК) в зависимости от кислотности среды, продолжительности выдержки растворов в процессе образования МНК и природы ОК. Установлено образование в системах трехзамещенных солей 8-МНК и 10-МНК с метиленовым зеленым и пятизамещенной соли 12-МНК с толуидиновым голубым. Использование последних разработаны методики фотометрического определения ниобия (V), отличающиеся повышенной чувствительностью. Рис. 7, табл. 3, библиограф. ссылок 20.

Гетерополисоединения ниобия (V) мало изучены [1—12]. Сравнительно хорошо изучены молибдофосфорнониобиевая кислота [1—3] и соответствующие гетерополисини [4—9]. Разработанные на их основе методы определения ниобия (V) [2, 4—6, 9] не отличаются высокой чувствительностью ($\epsilon=11200$ [9]). Замена молибдена вольфрамом оказалась неэффективной ($\epsilon=8000$) [10]. Бесцветная молибдониобиевая гетерополиокислота (МНК) не применяется в анализе. Показана возможность использования соответствующих гетерополисиней ($\epsilon=24000$ [11, 12]). Однако окраска фотометрируемых растворов неустойчива во