

МОДУЛЬ "ВОЗДУШНЫЕ ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА"

**Лекция №1. Гипсоангидритовые
вяжущие вещества.
Основы процессов схватывания и
твердения**

-
- **Гипсовыми** вяжущими веществами называют порошковидные материалы, состоящие из полуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и получаемые обычно тепловой обработкой двухводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в пределах $105\text{-}200^\circ\text{C}$ (α - и β -модификации).

К ним также относятся вяжущие получаемые тонким измельчением двухводного гипса с активизаторами твердения без термообработки.

□ **Ангидритовыми** вяжущими веществами называют порошковидные материалы, состоящие из безводного **CaSO₄** и получаемые путем обжига двухводного гипса **CaSO₄*2H₂O** при 600-950 °С. Различают:

- низкообжиговое ангидритовое вяжущее (ангидритовый цемент П.П.Будникова) – ***T=600-750 °С***;
- высокообжиговое (эстрихгипс) – ***T=800-950 °С***.

Гипсовые вяжущие разделяют на :

- строительный гипс, состоящий из β -модификации полугидрата;
- формовочный гипс того же состава с повышенными техническими свойствами;
- технический (высокопрочный) гипс, состоящий из α -полуводного гипса.

Свойства всех разновидностей гипсового вяжущего и методы их определения рекомендуются:

- ГОСТ 125-79 Вяжущие гипсовые. Технические условия.
- ГОСТ 23789-79 Вяжущие гипсовые. Методы испытаний.

Виды сырья для производства гипсоангидритовых вяжущих

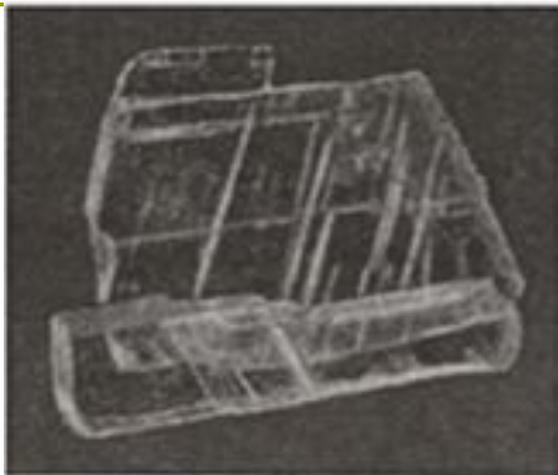


Рис. 3. Гипсовый шпат



Рис. 2. Алебастр

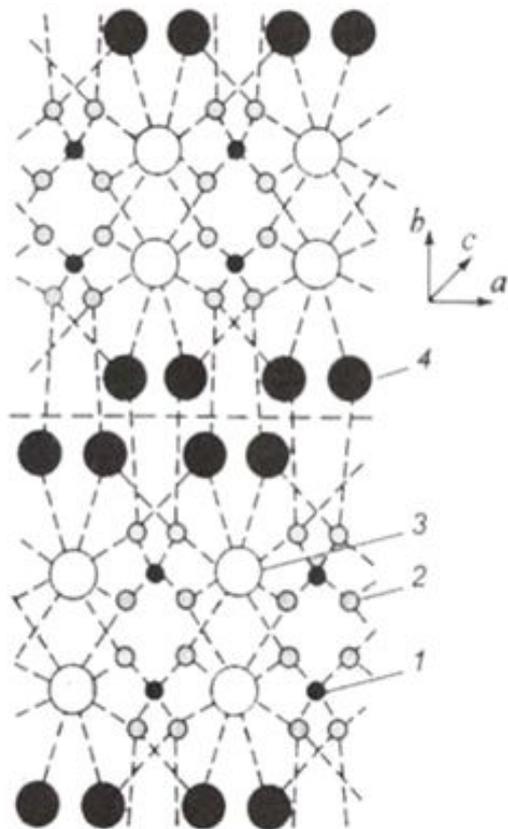


Рис. 4. Селенит

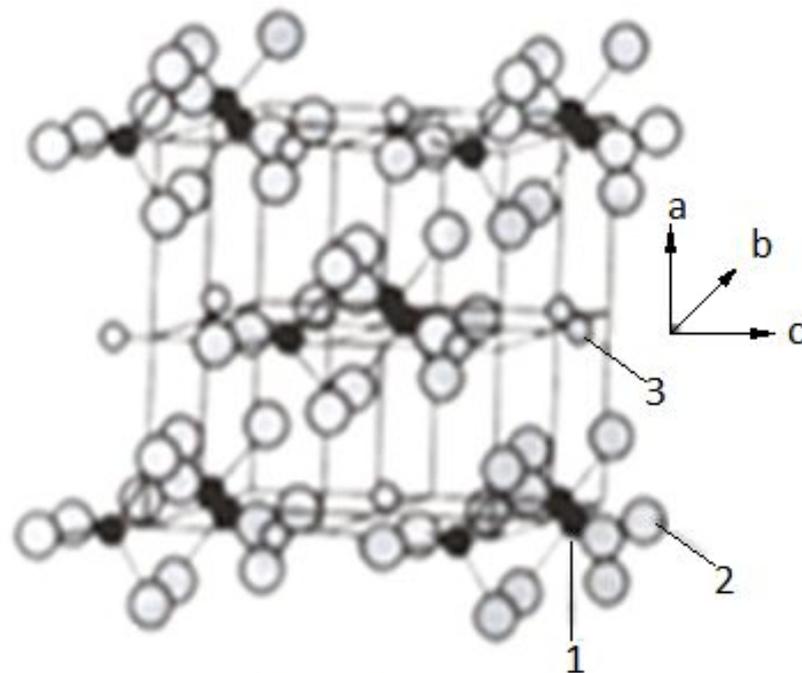
По ГОСТ 4013-82 гипсовый камень для производства гипсовых вяжущих веществ должен содержать :

- **1 сорт** не менее **95 %** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- **2 сорт** не менее **90 %** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- **3 сорт** не менее **80 %** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- **4 сорт** не менее **70 %** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кристаллическая структура гипса и ангидрита



Кристаллическая структура гипса:
1 - S^{6+} ; 2 - O^{2-} ; 3 - Ca^{2+} ; 4 - H_2O



Строение кристаллической
решетки ангидрита:
1 - S^{6+} , 2 - O^{2-} , 3 - Ca^{2+}

Техногенное сырьё для производства гипсовых вяжущих веществ

- **Фосфогипс** получают при переработке природных фосфатов в фосфорную кислоту и фосфорные удобрения.
 - На 1 т фосфорной кислоты \sim 4 т фосфогипса, 80-98 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $W=25$ %, загрязнен примесями фосфатов (0,5...1,2 % P_2O_5) и фтора.
 - Содержание P_2O_5 лимитируется – содержание более нормы понижают прочность гипсового камня замедляет схватывание.
- **Борогипс**- отход производства борной кислоты. Представляет собой шлам $W = 40...50$ %.

Модификации водного и безводного сульфата кальция



↓
107-125°C среда насыщенная паром
или жидкая среда. **α- CaSO₄ * 0,5H₂O**

↓
100-160°C при атмосферном давлении
β- CaSO₄ * 0,5H₂O

↓
200-210°C
α-обезвоженный полугидрат CaSO₄

↓
170-180°C
β-обезвоженный полугидрат CaSO₄

↓
до 220°C и выше
α- растворимый ангидрит CaSO₄

↓
320-360°C
β-растворимый ангидрит CaSO₄

→ ←
↓
800-1000°C
не растворимый ангидрит (β- ангидрит)
или высокообжиговый гипс (2-3 %)

↓
1180°C
не растворимый α- ангидрит

↓
1495°C
ангидрит плавится и распадается
2CaSO₄ → 2CaO + 2SO₂ + O₂

Схватывание и твердение полуводного гипса

- Схватывание и твердение α - и β -модификаций обусловлены переходом их при взаимодействии с водой в двугидрат по схеме:



Теория твердения А. Ле-Шателье

- По теории А. Ле-Шателье (1887), при смешивании с водой полуводный гипс растворяется с образованием насыщенного водного раствора. В растворе он взаимодействует с водой и переходит в двуводный. Т.к. растворимость полугидрата в воде, считая на CaSO_4 , составляет около 8г, а равновесная растворимость двуводрата около 2г на 1 л, то раствор становится перенасыщенным по отношению к двуводрату. Поэтому в жидкой фазе возникают условия для образования зародышей кристаллов двуводного гипса и выделения их из раствора. Это, в свою очередь, вызывает уменьшение концентрации полугидрата в жидкой фазе и создает возможность для растворения новых порций этого вещества и образования перенасыщенного раствора $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По мере выделения из раствора все новых и новых количеств двуводного гипса кристаллики его растут, переплетаются, срастаются и обуславливают схватывание и твердение исходной смеси гипса с водой. Нарушение структуры твердеющего гипса после начала его схватывания приводит к резкому снижению его прочности.

Теория твердения А.А.Байкова

По теории А.А.Байкова (1923), процессы твердения полуводного гипса, а также других минеральных вяжущих веществ, образующих гидратные соединения, можно разделить на три периода:

- в первом периоде, начинающемся с момента смешения гипса с водой, растворяется полугидрат и образуется его насыщенный раствор.
- во втором периоде вода взаимодействует с полуводным гипсом с прямым присоединением ее к твердому веществу. Это приводит к возникновению двуводного гипса в виде высокодисперсных кристаллических частичек и к образованию коллоидной массы в виде геля, что сопровождается схватыванием массы.
- в третьем периоде частички двуhydrата коллоидных размеров перекристаллизовываются с образованием более крупных кристаллов, что сопровождается твердением системы и ростом ее прочности.

Добавки регулирующие сроки схватывания вяжущих веществ

▣ **1класс** – добавки, изменяющие растворимость вяжущих и не вступающие с ними в химические реакции.

Ускоряется если эти добавки (**NaCl, KCl, Na₂SO₄**) усиливают растворимость полугидрата в воде, наоборот, замедляется если добавки (**аммиак, этиловый спирт** и др) снижают его растворимость .

Некоторые добавки (**NaCl**) при разных концентрациях оказывают различное действие.

Добавки регулирующие сроки схватывания вяжущих веществ

▣ **2 класс** – вещества , реагирующие с вяжущими веществами с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих соединений.

Для гипса – **фосфат Na, бура, борная кислота** и др., они образуют на поверхности полугидрата защитные пленки из труднорастворимых соединений, в результате чего схватывание гипса замедляется.

Добавки регулирующие сроки схватывания вяжущих веществ

- ▣ **3 класс** – вещества, являющиеся готовыми центрами кристаллизации. Для гипса –
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ и др ,
они ускорители.

Добавки регулирующие сроки схватывания вяжущих веществ

- ▣ **4 класс** – поверхностно-активные вещества (ПАД). Они адсорбируются частичками полуводного и двуводного гипса и уменьшают скорость образования зародышей кристаллов. Эти добавки (ЛСТМ, известково-клеевой и кератиновый замедлители и др.) известны как пластификаторы и замедлители схватывания гипса. Адсорбируясь частичками полугидрата, они придают тесту повышенную подвижность и снижают количество воды затворения, необходимой для получения смеси требуемой подвижности.