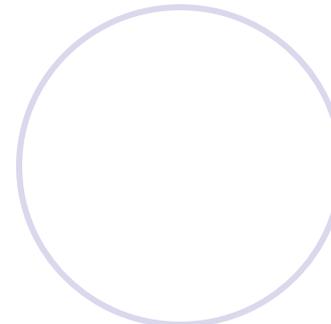
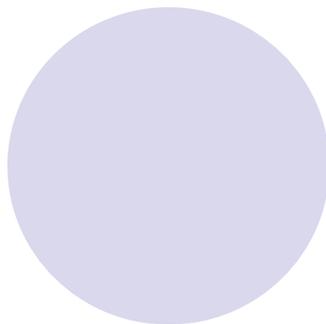
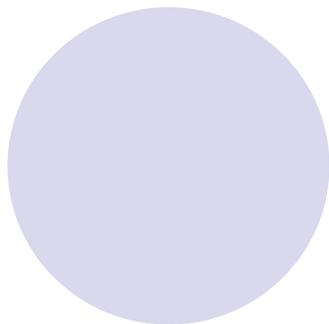
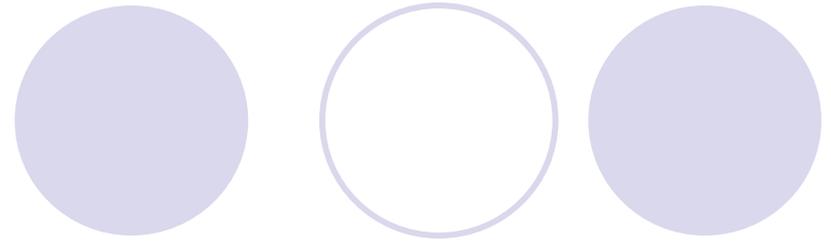
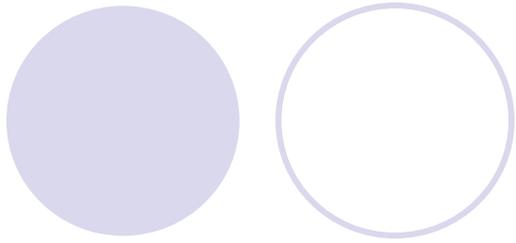


Химия в строительстве

доктор технических наук, профессор

Матвеева Лариса Юрьевна





- **Модуль 2.**

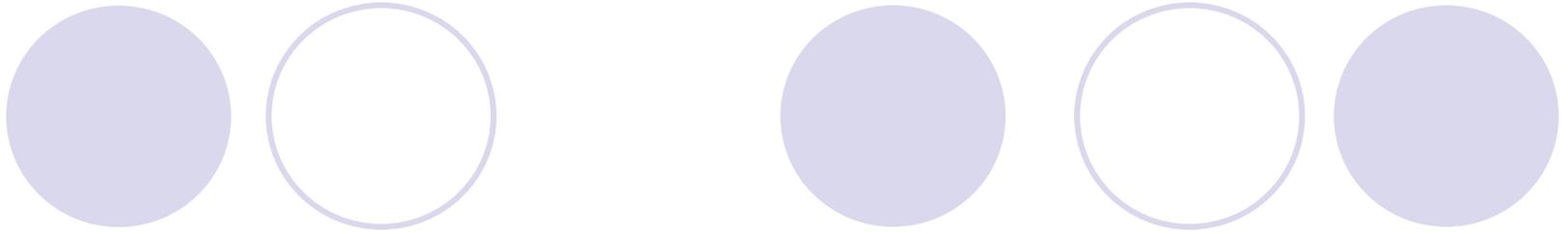
Неорганические
строительные материалы.

- **Лекция**

- **Воздушные и гидравлические
вяжущие вещества:**

 - Гипсовые вяжущие вещества**





Гипсовые вяжущие вещества

- В системе $\text{CaO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ известны несколько вяжущих веществ, некоторые из которых (например, строительный гипс, или алебастр) широко применяются в строительных и других технологиях.
- Все они объединяются под общим названием "**Гипсовые вяжущие вещества**", так как сырьем для их производства служит природный минерал гипс (или природный гипс), представляющий собой кристаллический дигидрат сульфата кальция
 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



- В строго равновесных условиях (при очень низкой скорости нагревания) и в присутствии свободной воды, обеспечивающей обратимость процесса) дигидрат при 60°C отщепляет две молекулы воды и превращается в стабильную ромбическую β-модификацию безводного сульфата кальция:



которая при дальнейшем нагревании до 960 °C и выше начинает отщеплять SO_2 и O_2 , превращаясь в CaO .



Термические превращения природного гипса

- Однако в реальных условиях производства гипсовых вяжущих выше указанная реакция не происходит, а вместо этого нагревание кристаллического дигидрата приводит к образованию двух условно устойчивых (метастабильных) фаз. Схема термических превращений гипса приведена ниже:



$\geq 125^\circ\text{C}$ и сухой атмосфере или
 $> 105^\circ\text{C}$ во влажной среде



$> 200^\circ\text{C}$



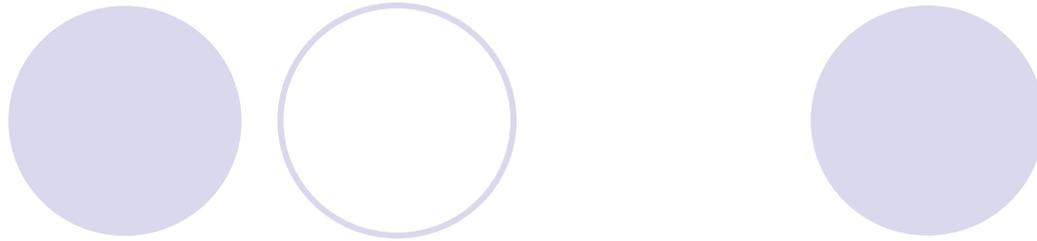
$> 360^\circ\text{C}$



$> 960^\circ\text{C}$



Схема термических превращений природного гипса



Модификации гипса



- Температуры превращений в сильной мере зависят от таких факторов, как скорость нагревания, содержание в воздухе водяных паров, размер кристаллов разлагающегося вещества, степень его чистоты и многих других.
- Кроме того, полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ может существовать в двух технологических формах (крупнокристаллическая α -форма и микрокристаллическая β -форма), существенно различающихся по ряду физических и физико-химических свойств (например, по растворимости в воде).
- Метастабильные фазы (полугидрат и γ -модификация безводного сульфата), а также химически или термически активированная β -модификация безводного сульфата являются основой четырех важнейших гипсовых вяжущих веществ, способы получения и свойства которых показаны ниже.

Строительный гипс

- **Строительный гипс, или алебастр**, получают нагреванием природного гипса в условиях, обеспечивающих свободное удаление образующегося водяного пара. При этом происходит частичное обезвоживание дигидрата с образованием полугидрата:
 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}\uparrow$.
- Так как реакция происходит без участия жидкой фазы, кристаллизация полугидрата сильно затруднена, и он образуется в микрокристаллической **β-форме**, характеризующейся повышенным запасом энергии и весьма развитой внутренней поверхностью.
- Несмотря на то что реакция может происходить уже при 100 °С, для ускорения процесса и повышения выхода продукта в промышленности ее проводят при **120–180 °С** в печах или варочных котлах различной конструкции. При этом реакция происходит практически полностью, а в небольшой степени возможно также полное обезвоживание гипса с образованием **γ-CaSO₄**, или растворимого ангидрита:
 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \gamma\text{-CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$.



Минералогический состав строительного гипса

- Минералогический состав строительного гипса включает:
- $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (в основном микрокристаллическая β -форма), а так же, в качестве примеси, $\gamma\text{-CaSO}_4$.
- При гидратационном твердении полугидрат присоединяет полторы молекулы воды, снова превращаясь в дигидрат:
$$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$
- Процесс идет в основном по сквозьрастворному механизму, в хорошем соответствии с моделью А.А. Байкова. Химическое содержание трех стадий твердения дают следующие уравнения:
 - 1) $\text{В}_{\text{ТВ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \rightarrow \text{насыщ. р-р В в H}_2\text{O}$;
 - 2) $\text{В} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (пересыщенный р-р) \rightarrow $\text{В} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (коллоидные частицы);
 - 3) $\text{В} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (гель) \rightarrow $\text{В} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (кристаллич.)
- в которых В соответствует $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{В} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ а величина n равна 1,5.

Твердение гипса

- В связи с тем, что растворимость исходного вяжущего вещества почти в три раза превышает растворимость продукта твердения, процесс схватывания и твердения идет весьма быстро, и строительный гипс является одним из самых **быстротвердеющих вяжущих веществ**.
- В ряде случаев оказывается полезным несколько удлинить сроки схватывания, и тогда применяют добавки – **замедлители схватывания**: крахмал, желатин, органические клеи. Механизм их действия заключается в том, что они обволакивают части полугидрата, тормозят стадию насыщения и, следовательно, отодвигают начало коллоидации (схватывания) на более поздние сроки.
- Другой важной особенностью строительного гипса является некоторое **повышение объема (на 1–2%) при твердении**, что, в частности, позволяет его использовать для изготовления **отливочных форм**.



Высокопрочный гипс

- Основой **высокопрочного гипса** является крупнокристаллическая **α-форма** полугидрата, получаемая нагреванием природного гипса при 105–130 °С во влажной среде (при повышенном давлении в автоклаве или при нормальном давлении в водных растворах солей). Происходящая при этом реакция:
 - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
- отличается от реакции получения строительного гипса только тем, что отщепляющаяся вода удаляется не в виде пара, а в жидкой форме. Превращение дигидрата в полугидрат происходит в жидкой среде, и кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ имеют нормальные возможности для роста.
- В результате они получаются достаточно крупными и плотными, и удельная поверхность **α-полугидрата** в 2,5–5 раз ниже, чем удельная поверхность **β-полугидрата**.



Процесс твердения высокопрочного гипса

- Реакция твердения высокопрочного гипса, так же как и строительного, протекает по уравнению:



- Так как растворимость α -полугидрата несколько ниже, чем β -полугидрата при его растворении создается меньшее пересыщение относительно продукта гидратации, и скорость твердения оказывается заметно более низкой.
- В то же время, из-за пониженной удельной поверхности

α -полугидрата в его тесто вводится меньше избыточной воды, и поэтому продукт твердения – гипсовый камень – оказывается более плотным и прочным (в 1,5–2 раза), чем продукт твердения β -полугидрата.



Ангидрит

- **Ангидритовые вяжущие** вещества состоят в основном из безводного сульфата кальция CaSO_4 (в стабильной ромбической β -модификации или в мета-стабильной гексагональной γ -модификации) – продукта обжига природного гипса.
- Кроме того, в качестве вяжущего вещества может быть использован непосредственно природный минерал ангидрит, состав которого соответствует $\beta\text{-CaSO}_4$.
- Таким образом, ангидрит – единственное вяжущее вещество, непосредственно встречающееся в природе.
- Обжиг природного гипса для получения ангидрита проводят либо при 250-350 °С с получением γ -модификации по реакции:



- либо при 500–800 °С с получением β -модификации:



Твердение ангидрита

- При твердении ангидрита, как и в случае строительного гипса, происходит реакция гидратации, обратная реакции получения:



- Если γ -модификация взаимодействует с водой довольно быстро (используется вместе с полугидратом в составе формовочного гипса), то β -модификация гидратируется чрезвычайно медленно, из-за значительно меньшей растворимости в воде, чем полугидрат, в связи с чем не используется в чистом виде.
- Для ускорения твердения вводят добавки – ускорители твердения, уменьшающие растворимость дигидрата и поэтому повышающие степень пересыщения раствора и скорость коллоидации. К ним относится, например, гашеная или негашеная известь, добавляемая к β -ангидриту при его помоле в количестве 5–10% (такая смесь называется ангидритовым цементом). Аналогичный эффект достигается введением в состав воды затворения небольшого количества растворимых сульфатов или гидросульфатов, например:



- Последнее соединение иногда вводят в качестве добавки в природный гипс, чтобы затем, в результате обжига при 600–800 °С, получить вяжущее вещество, образующее при твердении весьма прочный мрамороподобный камень (отделочный гипс).

Эстрих-гипс

- **Эстрих-гипс**, или **высокообжиговый гипс**, получают путем обжига природного гипса при температуре 800–1000 °С. При этом происходит реакция полного обезвоживания дигидрата) и частично реакция **десульфуризации**:



- Возможно также получение **эстрих-гипса** путем обжига природного гипса вместе с углем или коксом, что существенно интенсифицирует процесс:



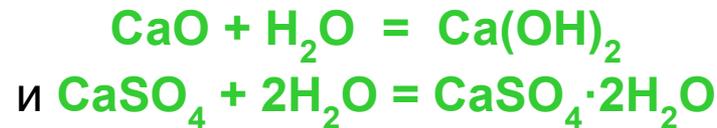
- Образующийся продукт состоит в основном из $\beta\text{-CaSO}_4$ с добавкой **2–10% CaO** и весьма близок к составу **ангидритового цемента**.
- Так же как и в последнем, негашеная известь играет роль **ускорителя** твердения.





Твердение эстрих-гипса

- Реакции, происходящие при **твердении эстрих-гипса**, описываются уравнениями:



- **Эстрих-гипс** схватывается и твердеет медленно, почти без увеличения объема и с образованием весьма прочного камня, что объясняет его использование для изготовления каменных полов. Кроме того, по завершении реакции карбонизации:



- Продукт твердения приобретает существенную водостойкость, и поэтому **эстрих-гипс** часто называют **гидравлическим гипсом**.
- Вяжущее вещество, сходное с ним по составу и способу приготовления, было известно еще **4000 лет** назад древним египтянам и широко использовалось ими при возведении различных построек, в том числе **храмов и пирамид**.

Лекция окончена.
Спасибо за внимание.

