

**Федеральное агентство по образованию
Российской Федерации
Томский политехнический университет**

«Утверждаю»

Декан ХТФ

_____/В.М. Погребенков/

«_____» _____ 2005 г.

СТРОИТЕЛЬНЫЙ ГИПС

Методические указания

к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по курсу
«Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»
для студентов 4 курса ХТФ направления подготовки бакалавров
240100 (550800) «Химическая технология и биотехнология»,
курсу «Физико-химические основы технологии вяжущих и изделий на их основе»
для студентов 5 курса специальности 240304 (250800)
«Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»
и выполнения выпускных квалификационных работ, дневная форма обучения

УДК 666.914

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельно работе по курсу «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов 4 курса ХТФ направления подготовки бакалавров 240100 (550800) «Химическая технология и биотехнология», курсу «Физико-химические основы технологии вяжущих и изделий на их основе» для студентов 5 курса специальности 240304 (250800) «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и для выполнения выпускных квалификационных работ. Томск: Изд. ТПУ, 2005. – 36 с.

Составитель: к.т.н., доцент кафедры технологии силикатов В.Н. Смиренская

Рецензент: д.т.н., профессор кафедры технологии силикатов В.А. Лотов

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры технологии силикатов, протокол № ____ от _____ 2005 г.

Зав. кафедрой ТС, проф., д.т.н.

В.И. Верещагин

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум по дисциплине «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» с объемом аудиторных занятий 80 час. и самостоятельной работы – 224 час. является обязательной составной частью учебного процесса подготовки бакалавра направления 550800 «Химическая технология и биотехнология».

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» предназначены для студентов 4 курса химико-технологического факультета дневной формы обучения.

Основной целью методических указаний по выполнению лабораторного практикума и самостоятельной работы студента является закрепление знаний по основным теоретическим положениям лекционного курса и получение практических навыков синтеза гипсовых вяжущих веществ и изделий на их основе, исследования их строительно-технических свойств с применением стандартизованных и современных методов испытаний.

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по дисциплине «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» содержат теоретические положения по тематике лабораторных работ, методики выполнения работ, перечень вопросов для коллоквиума, правила оформления и защиты отчета и варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы.

Методические указания к выполнению лабораторных работ и оформлению отчета. Студенты работают подгруппами по 2-3 человека, при выполнении лабораторной работы студентами ведется запись экспериментальных данных и полученных результатов в рабочую тетрадь.

Отчеты по лабораторным работам составляются каждым студентом индивидуально в последовательности приведенной в данных методических указаниях с обязательным представлением и обсуждением результатов выполнения лабораторной работы в обработанном виде (таблицы, графики, рисунки, схемы и т.д.) и выводов. Затем отчеты по каждой лабораторной работе сброшюровываются в общий отчет по теме в соответствии с перечнем лабораторных работ.

Общий отчет по теме включает:

- Титульный лист (форма ТПУ).
- Содержание.
- Описание лабораторных работ с кратким изложением теоретических положений и результатами экспериментальных данных.
- Общие выводы и заключение по теме.
- Список используемой литературы.

Методические указания могут быть использованы студентам 5 курса специальности 240304 (250800) «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» по дисциплине «Физико-химические основы технологии вяжущих и изделий на их основе» и для выполнения выпускных квалификационных работ.

ТЕМА: Технология гипсовых вяжущих веществ

Перечень лабораторных работ

1. Исследование свойств сырья и варка строительного гипса.
2. Исследование строительно-технических свойств гипсового вяжущего.

Лабораторная работа № 1

Исследование свойств сырья и варка строительного гипса

Цель работы: изучение физико-механических и физико-химических свойств природного гипсового камня и синтез (варка) низкотемпературных гипсовых вяжущих веществ.

1.1. Общие теоретические положения

ОПРЕДЕЛЕНИЕ. Гипсовыми вяжущими веществами называют тонкоизмельченные продукты термической обработки естественных или искусственных разновидностей сульфата кальция, способных при затворении водой схватываться, твердеть и превращаться в камень в воздушно-сухой среде (при относительной влажности воздуха не более 60 %).

КЛАССИФИКАЦИЯ. Различают *низкообжиговые* (до 250°C), *высокообжиговые* (от 600°C до 1000°C) и *безобжиговые* гипсовые вяжущие.

Низкообжиговые гипсовые вяжущие быстро схватываются и твердеют, состоят преимущественно из полуводного гипса: β – формы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, которая является основой строительного и формовочного гипсовых вяжущих, и α – формы $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, входящей в состав технического высокопрочного гипса и гипсового вяжущего медицинского назначения.

Высокообжиговые гипсовые вяжущие медленно схватываются и твердеют, состоят преимущественно из ангидрита (CaSO_4) и входят в состав ангидритового цемента, эстрих-гипса (высокообжигового гипса) и отделочного гипсового цемента.

Безобжиговые гипсовые вяжущие получают при тонком измельчении природных или искусственных разновидностей сульфата кальция ($S_{\text{уд}}$ более 3000 $\text{см}^2/\text{г}$).

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. Сырьем для производства гипсовых вяжущих являются природные разновидности гипсового камня: двуводный – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ангидрит – CaSO_4 , которые относятся к осадочным породам. Крупные месторождения двуводного гипсового камня распространены в России повсеместно: Зворское (Архангельская обл.), Ергачинское (Урал), Камско-Устьинское и Новомосковское (Европейская часть России), Заларинское (Сибирь) и др. Важным резервом сырьевой базы гипсовой промышленности являются гипсосодержащие отходы химических производств (фосфогипс, фторогипс, борогипс и др.).

Природное гипсовое сырье имеет цвет от белого до темно-серого и бурого, камень обычно содержит примеси глины, кремнезема, известняка, доломита, органических веществ и др /1/.

Чистые разновидности месторождений гипсового камня содержат не более 1-3 % примесей, качество сырья для технологии гипсовых вяжущих оценивается ГОСТ 4013-82, в соответствии с требованиями которого гипсовое сырье разделяется на три сорта в зависимости от содержания примесей, количество которых должно быть не более 5 % для 1 сорта, 10 % – для 2 сорта и 20 % - для 3 сорта.

Природный гипсовый камень, основным минералом которого является - **двуводный гипс** более распространен на территории России. Плотность природного гипсового камня изменяется в пределах от 2300 до 2400 кг/м³, прочность при раздавливании составляет 13 - 35 МПа. Двуводный гипсовый камень встречается в природе в виде трех разновидностей: - гипсовый шпат (крупнозернистый), селенит (волокнуистая разновидность), алебастр (мелкозернистый).

Двуводный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - основной минерал, входящий в состав природного гипсового камня, имеет белый цвет, плотность химически чистого двуводного гипса 2320 кг/м³, это мягкий, вязкий минерал - твердость по шкале Мооса 1,5 – 2. В воде двуводный гипс растворяется незначительно - при 20°C в одном литре воды может раствориться 2,6 г гипса, или 2,05 г в пересчете на безводный сернокислый кальций. Наибольшей растворимостью гипс обладает при температуре 32 – 40°C.

Природный ангидрит (CaSO_4) имеет плотность 2900-3100 кг/м³, твердость 3-3,5. Ангидрит встречается в природе в виде сплошных зернистых масс или реже в виде хорошо образованных призматических кристаллов.

На рис. 1 приведена схема кристаллической структуры двуводного гипсового камня и ангидрида. Кристаллическая структура двуводного гипсового камня слоистая, состоит из двойных слоев тетраэдрических групп SO_4^{2-} прочно соединенных ионами кальция. Молекулы воды размещаются между этими двойными слоями. Каждый ион кальция окружен 6 атомами кислорода, принадлежащими сульфатным группам и 2 атомами кислорода, относящимися к двум молекулам воды. Таким образом, каждая молекула воды связывает ион кальция, как с кислородом двойного слоя, так и кислородом соседнего слоя, то есть молекулы воды (кристаллизационная вода) сосредоточены между слоями. Связи, идущие от молекул воды наиболее слабые в кристаллической структуре гипсового камня, поэтому вода легко удаляется при его нагревании, а кристаллы гипсового камня при этом расщепляются на тонкие пластинки.

Кристаллическая структура ангидрита типично островная, в ней выделяются тетраэдрические группы SO_4^{2-} . Каждый ион кальция окружен восемью ионами кислорода, причем каждый ион кислорода связан с одним ионом серы и двумя ионами кальция, рис 1. Структура ангидрита плотно упакована и является более устойчивой /1/.

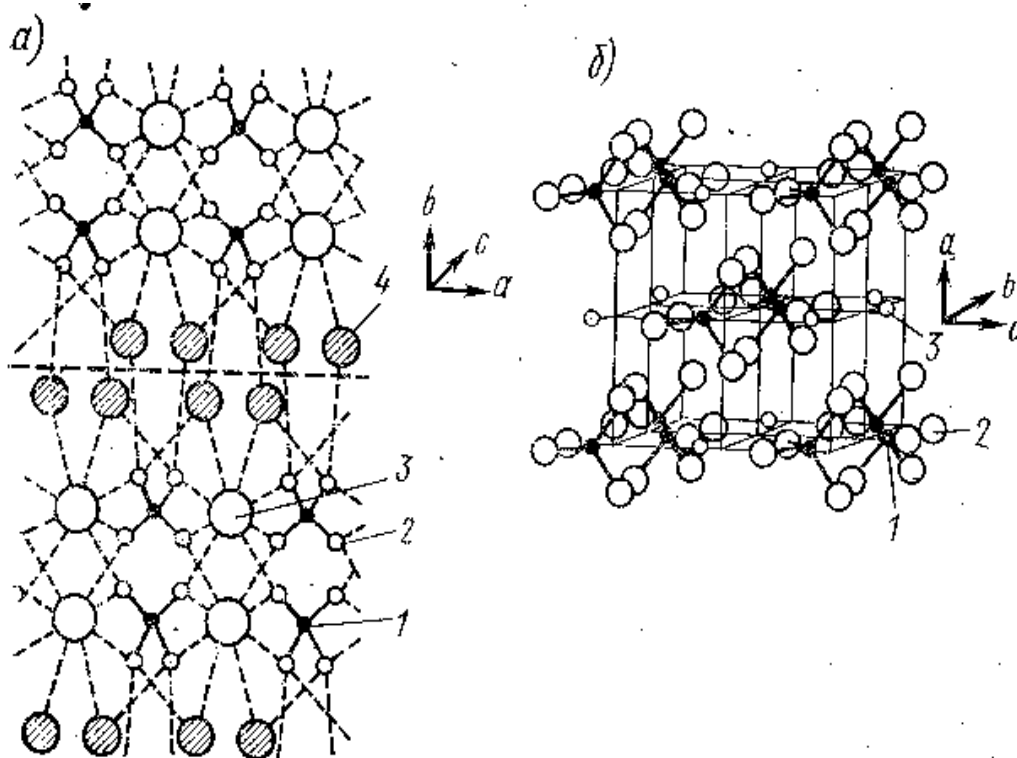


Рис. 1. Кристаллическая структура двуводного гипса (а) и ангидрида (б)

1. – S⁶⁺ 2. – O²⁻ 3. – Ca²⁺ 4. – H₂O

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ. Основой производства гипсовых вяжущих является тепловая обработка гипсового камня, при которой происходят постепенные процессы его обезвоживания (дегидратация). В связи с тем, что вода в кристаллической решетке гипсового камня связана слабо, она может начать выделяться уже при температуре 60°C.

Дегидратация может начинаться и при более низкой температуре, если парциальное давление водяных паров в окружающей среде окажется менее упругости диссоциации CaSO₄·2H₂O при данной температуре.

Степень дегидратации двуводата CaSO₄ зависит от температуры, условий и длительности тепловой обработки. Регулируя температуру тепловой обработки гипсового камня можно получать гипсовые вяжущие, отличающиеся строительно-техническими свойствами, на рис.2 приведена схема дегидратации гипсового камня.

Продукты дегидратации на каждом этапе тепловой обработки содержат в основном указанное в схеме соединение, однако, в реальных условиях они представляют собой смесь нескольких соединений системы CaSO₄ - 2H₂O.

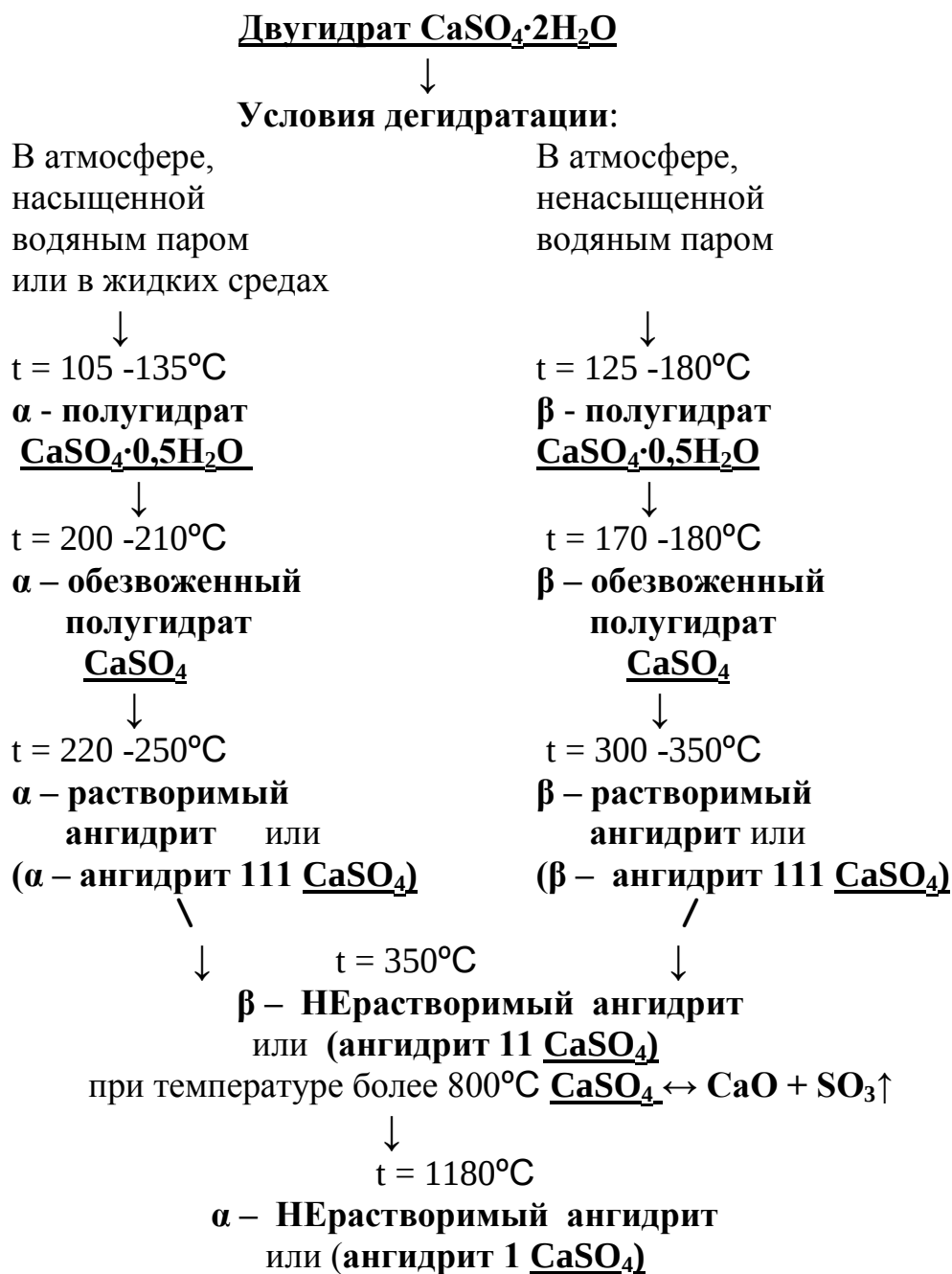


Рис. 2. Схема дегидратации двухводного гипсового камня

В настоящее время наиболее изучены 8 модификаций сульфата кальция.

Исследованиями установлено, что самостоятельными фазами являются: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, растворимый ангидрит α - CaSO_4 , нерастворимый ангидрит β - CaSO_4 (встречается в природе).

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и нерастворимый ангидрит β - CaSO_4 относятся к стабильным, а $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и растворимый ангидрит α - CaSO_4 – к метастабильным соединениям, свойства модификаций CaSO_4 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства модификаций сульфата кальция

Наименование свойств	Двугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Полугидраты $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		Растворимый ангидрит CaSO_4		Нераствори- мый ангидрит $\beta - \text{CaSO}_4$	Нераствори- мый ангидрит $\alpha - \text{CaSO}_4$
		α -ПГ	β -ПГ	α -РА	β -РА		
Содержание кристаллизационной Воды, %	20,92	6,2-8	6,2-12	0,02 – 0,05	0,6 – 0,9	0	0
Плотность, 10^3 кг/м^3	2,2 – 2,4	2,72 – 2,76	2,62 - 2,68	2,58 - 2,59	2,48	2,9 – 3,1	2,9 – 3,1
Раствори- мость в H_2O , г / л При 20°C При 50°C	2,05 2,03	6,3 – 6,8 4,26	7,0 - 7,4 4,26	4,8	4,8	1,84	1,84
Температура дегидратации, °C	100 – 150	200 – 210	170 - 210	450	550	1180	Температура плавления - 1495°C
Удельная теплоемкость, Дж/моль К	91,6	71,0	49,6	59,1	59,1	59,1	-
Водо / Гипс отношение, %	-	40-45	60-65	-	-	-	-
Тепло, выделяющееся при гидратации, дж/моль	-	17200	19300	25800	30140	16900	-
Показатели светопреломления: N_g N_p	1,530 1,520	1,583 1,559	1,556 1,550	1,579 1,505	1,570 1,560	1,614 1,570	1,614 1,570
Расширение при твердении, 10^{-3} мм/м	-	3,7	1,7	-	-	-	-

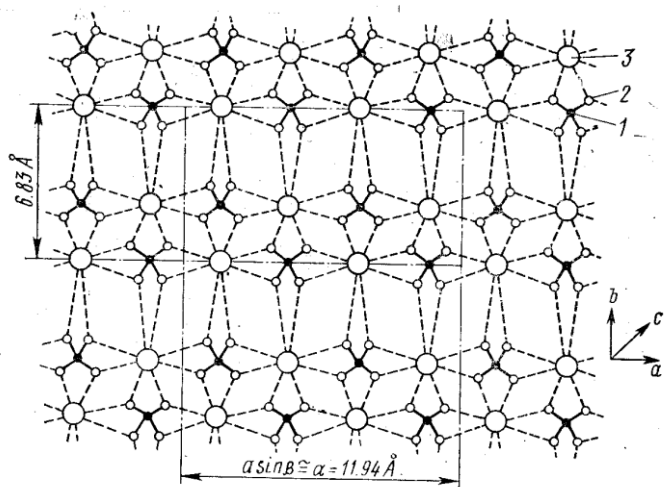
Обезвоженные полугидраты и растворимые ангидриты самостоятельного практического значения не имеют.

β - Нерастворимый ангидрит самостоятельно не гидратируется и не твердеет, но при повышении температуры обработки до 800 °C и более происходит частичное разложение сульфата кальция и в составе вяжущего появляется активная известь CaO (2-3 %), которая активизирует процессы схватывания и твердения. β - Нерастворимый ангидрит является основой эстрих-гипса.

ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИПСОВОГО КАМНЯ.

В результате термического превращения двухводного гипса в полугидрат перестраивается кристаллическая решетка, при удалении молекул воды происходит разрыв связей ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} с молекулами H_2O и смещение цепочек $(-\text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{Ca} -)$ на величину $0,317 \cdot \text{нм}$.

Структуру полугидрата CaSO_4 можно представить как деформированную моноклинную кристаллическую решетку двухводного гипса, рис. 3. Между цепочками $(-\text{Ca} - \text{SO}_4 - \text{Ca} -)$ в направлении оси «С» расположены полые каналы, в которых находятся молекулы воды. Связь молекул воды с ионами кальция очень слабая из-за большого межатомного расстояния $0,306 - 0,375 \text{ нм}$., тогда как у кристаллов двухводного гипса это расстояние составляет $0,244 \cdot \text{нм}$.



При удалении воды из кристаллов двугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде пара (в открытых аппаратах) происходит его диспергирование и разрыхление кристаллической решетки, при этом образуется β – форма $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллы β – полугидрата CaSO_4 мелкие, плохо сформированы, поэтому вяжущее из него отличается высокими значениями дисперсности, водопотребности, пористости и

пониженными значениями прочности.

Рис. 3. Кристаллическая структура полугидрата сульфата кальция

1. – S^{6+} 2. – O^{2-} 3. – Ca^{2+}

Если вода из двугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ удаляется в капельно-жидком состоянии, т.е. процесс протекает в замкнутом пространстве (автоклаве) или при варке в жидких средах, образуется α – $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. В этом случае происходит замещение кристаллов двугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ плотно упакованными призматическими кристаллами α – полугидрата CaSO_4 . В дальнейшем наблюдается перекристаллизация α – полугидрата CaSO_4 , сопровождающаяся увеличением толщины кристаллов и уменьшением их длины.

Кристаллы α – полугидрата CaSO_4 крупные, плотные, имеют четкий призматический габитус, поэтому гипсовое вяжущее на основе α – полугидрата CaSO_4 имеет меньшую водопотребность, медленнее гидратируется и характеризуется меньшей пористостью и повышенными значениями прочностных свойств [2].

ПРОИЗВОДСТВО ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ. Для получения гипсовых вяжущих материалов природное сырье подвергают дроблению, тонкому измельчению и тепловой обработке. Причем в одних случаях тепловая обработка предшествует тонкому измельчению, в других, наоборот, сначала гипсовый камень размалывают, а потом подвергают тепловой обработке /3/.

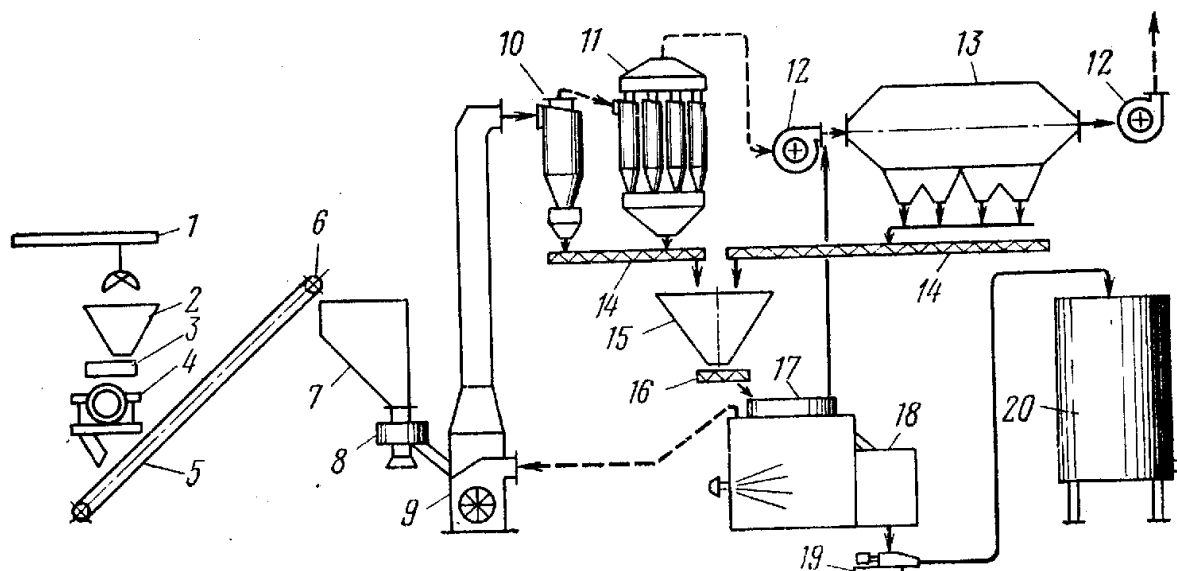


Рис. 4. Технологическая схема производства гипсового вяжущего варкой в гипсоварочном котле

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1. Мостовой грейферный кран; | 11. Батарея циклонов НИИОГАЗ; |
| 2. Приемный бункер; | 12. Вентилятор; |
| 3. Питатель; | 13. Электрический фильтр; |
| 4. Щековая дробилка; | 14. Шнек; |
| 5. Ленточный транспортер; | 15. Бункер сырьевой муки; |
| 6. Барабанный электромагнитный сепаратор; | 16. Шнековый питатель; |
| 7. Бункер щебня; | 17. Гипсоварочный котел; |
| 8. Тарельчатый питатель; | 18. Камера томления; |
| 9. Шахтная аэробильная мельница; | 19. Пневмовинтовой насос; |
| 10. Сдвоенный циклон; | 20. Силоса готовой продукции. |

Описание технологической схемы

Сырье – гипсовый камень поступает на завод в кусках размерами до 500 мм. и дробится в щековых дробилках до образования щебня с размерами не более 40 мм. Дальнейший помол гипсового камня осуществляется в мельницах (на рис. 4 - с одновременной подсушкой материала до влажности не более 1 %), где получают гипсовую муку с тониной помола, соответствующей помолу готового продукта (Гост 125-79). Температура поступающих в мельницу газов составляет 300-500 °С, а выходящих из мельницы 85-105 °С. Поток газов является одновременно сушильным, сепарирующим и транспортным агентом для измельченного порошка природного гипса. Скорость газозвдушного потока в шахте

мельницы составляет 4-5 м/с, что обеспечивает унос измельченных до 0,2-0,3 мм частиц гипсовой муки в пылеосадительную систему (аспирации), состоящую из циклонов и электрофильтра, где гипсовый порошок отделяется от газов, осаждается и с помощью шнека собирается в бункер гипсовой муки. Более крупные частицы осаждаются в шахте мельницы и возвращаются на дополнительный помол. Первая порция гипсовой муки из бункера загружается в предварительно разогретый котел при непрерывной работе мешалки. Материал в котле доводят до «первого кипения» при температуре 140-150°C, затем котел догружают сырой гипсовой мукой, «второе кипение» происходит при температуре 170-190°C, варка гипсового вяжущего осуществляется до появления «осадки» материала и образования β - полугидрата CaSO_4 , рис. 2. По окончании варки гипсовое вяжущее из гипсоварочного котла выгружается в бункер томления. Томление (горячее магазинирование) улучшает качество гипсового вяжущего за счет более полного протекания процессов дегидратации неразложившегося ранее дигидрата CaSO_4 и гидратации ангидрита до полугидратного состояния. Готовое гипсовое вяжущее складывается в закрытых силосах.

1.2. Методика выполнения лабораторной работы

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СЫРЬЯ. В качестве сырья для варки строительного гипса в лабораторных условиях используется гипсовый камень Заларинского месторождения (Иркутская область), являющегося сырьевой базой Ангарского завода строительных материалов. Химический и минералогический составы гипсового камня по заводским данным приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Средний химический состав гипсового камня

Фракция гипсового камня, мм	Содержание оксидов, % мас.						
	CaO	MgO	SiO ₂	Δm _{пр}			Сумма
				CO ₂	H ₂ O	SO ₃	
Менее 25	32,09	4,03	4,39	4,58	16,96	37,67	99,56

Таблица 3. Минералогический состав гипсового камня

Фракция гипсового камня, мм	Содержание минералов, % мас.				
	Дигидрат CaSO_4	Доломит	Кварц	Прочие	Сумма
Менее 25 *	80,78	13,35	4,39	1,48	100,0
Порошок ** (данные РФА)					

ПРИМЕЧАНИЕ: * заводские данные; ** в таблице 3 отметить качественный состав исследуемого гипсового сырья по данным РФА (приложение 1).

При расшифровке рентгенограммы гипсового камня (см. приложение 1) устанавливается его фазовый (минералогический состав) - основной порообразующий минерал и сопутствующие примесные минералы, результаты заносятся в табл. 3. Двугидрат сульфата кальция характеризуется следующими дифракционными отражениями с межплоскостными расстояниями $d = 0.760, 0.427, 0.379, 0.267, 0.221, 0.189, 0.182, 0.168$ нм. Для кварца $d = 0.424, 0.334, 0.181$; для кальцита $d = 0.303, 0.249, 0.191$; доломита $d = 0.288, 0.2189$ нм. /5/.

Пользуясь справочными данными /4/, /5/ провести анализ дифференциально-термической и термогравиметрической кривых гипсового камня Заларинского месторождения (см. приложение 2) и охарактеризовать процессы, которые протекают при нагревании исследуемого гипсового камня.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

1. Природный гипсовый камень;
2. Технические весы;
3. Фарфоровая чашка на 250 мл.;
4. Линейка;
5. Шпатель (ложка) для перемешивания гипсового порошка;
6. Устройство для определения насыпной плотности;
7. Пикнометр;
8. Фарфоровая ступка с пестиком;
9. Сито № 02.

Для выполнения дальнейшей работы каждая подгруппа студентов отбирает пробы гипсового камня, отличающиеся по цвету - белая, серая и темная разновидности (это позволит использовать для варки сырье различной степени чистоты) в количестве 200 грамм. Измеряются размеры (мм) кусочков гипсового камня – максимальный и минимальный, затем гипсовый камень дробится в лабораторной щековой дробилке и опять измеряются размеры (мм) кусочков гипсового камня – максимальный и минимальный, рассчитывается степень дробления ($K_{др}$) камня в щековой дробилке:

$$K_{др} = d / d_{исх} \quad (1)$$

где $d_{исх}$ - диаметр кусочков камня до дробления, мм;
 d - диаметр кусочков камня после дробления, мм.

Щебень гипсового камня после дробления дополнительно измельчается в мельнице (или вручную в фарфоровой ступке) до полного прохождения через сито № 0.9 и остатка на сите № 0.2 не более 2 %.

Физико-механические свойства гипсового камня, такие как влажность, истинная, насыпная плотности и др. определяются в лаборатории (или находятся по справочной литературе) и результаты исследований заносятся в табл. 4.

Таблица 4. Физико-механические свойства гипсового камня

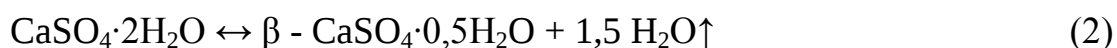
Вид ГК *	Истин. плотность кг/м ³	Насыпная плотность порошка, кг/м ³		Пористость слоя материала, % $\Pi = (1 - \rho_{\text{нас.}} / \rho_{\text{ист}})100$		Естест. влажн, %	Твердость минерала по шкале Мооса	Прочность, кг/см ² (МПа)
		Рых сост	Упл сост	Рыхлое сост.	Уплотнен состояние			
Б								
С								
Т								

* Б – порода белого цвета, С – серого, Т – темно-серого

ВЫВОД. Приводится характеристика основных свойств исследуемого сырья и оценивается его пригодность для производства гипсовых вяжущих.

ВАРКА ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО. Низкотемпературная обработка порошка гипсового камня осуществляется в муфельной печи (на песчаной бане или электроплитке) при температуре до 250°C в течение 1,5 – 2 час.

В процессе варки двугидрат CaSO_4 превращается в полугидрат CaSO_4 по схеме:



Процесс дегидратации двухводного гипса сопровождается поглощением тепла в количестве 138,6 ккал на 1кг $\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

По расчету реакции (2) количество выделяющейся воды составляет 15,76%, тогда теоретические коэффициенты выхода готового продукта - полугидрата CaSO_4 и расхода двугидрата CaSO_4 составят:

$$K_{\text{ВЫХ Т}} = (1 - 15,76) / 100 = 0,842 \quad (3)$$

$$K_{\text{РАС Т}} = 1 / 0,842 = 1,188 \quad (4)$$

Практический коэффициент выхода готового продукта - полугидрата CaSO_4 можно рассчитать, зная содержание в сырье гигроскопической влаги - $V_{\text{ГГ с}}$ (естественная влажность) и гидратной влаги в исходном сырье ($V_{\text{ГД с}}$) и получаемом продукте – гипсовом вяжущем ($V_{\text{ГД п}}$):

$$K_{\text{ВЫХ пр}} = (1 - 0,01V_{\text{ГД с}}) / (1 + 0,01V_{\text{ГГ с}}) \cdot (1 - 0,01 V_{\text{ГД п}}) \quad (5)$$

Практический коэффициент расхода сырья на единицу массы готового продукта – полугидрата CaSO_4 составит:

$$K_{\text{РАС пр}} = 1 / K_{\text{ВЫХ пр}} \quad (6)$$

Содержание гигроскопической влаги в сырье - $V_{\text{ГГ с}}$ (естественная влажность гипсового камня) определяется высушиванием навески материала (1 г) в сушильном шкафу (в бюксах) при температуре 60 - 70°C, а гидратной влаги - $V_{\text{ГД с}}$ и $V_{\text{ГД п}}$ - прокаливанием при температуре 350 - 400 °C в муфельной печи (в фарфоровых тиглях) навесок по 1г исходного порошка гипсового камня и полученного при варке гипсового вяжущего. Расчет гигроскопической и гидратной влаги в материалах производится по формулам:

$$V_{\text{ГГ}} = (M - M_1) \cdot 100 / M_1, \% \quad (7)$$

$$V_{\text{ГД}} = (M - M_1) \cdot 100 / M_1, \% \quad (8)$$

где M и M_1 - масса навески до и после высушивания или прокаливании, г.

Навеска порошка гипсового камня (возможно введение технологических добавок различного назначения, см табл. 8), взвешенная на технических весах помещается в фарфоровую чашку и нагревается в муфельной печи (или на песчаной бане или электроплитке) в течение 2-3 часов до температуры материала 150-170 °C при постоянном перемешивании (через каждые 20-30 мин. варки). Температура варки (в муфельной печи) фиксируется по показаниям милливольтметра, а материала измеряется термометром (через каждые 30 мин. варки).

По окончании варки гипсовое вяжущее охлаждается в эксикаторе до комнатной температуры, взвешивается, рассчитываются потери массы навески гипсового порошка в процессе варки:

$$\Delta M = (M - M_1) \cdot 100 / M, \% \quad (9)$$

Порошок гипсового вяжущего сохраняется для выполнения последующих работ в защищенном от воздействия влаги месте (гипсовое вяжущее упаковывается в целлофановый пакет и помещается в закрытый эксикатор).

ВЫВОД. По рассчитанным значениям параметров - $K_{\text{РАС пр}}$ и $K_{\text{ВЫХ пр}}$ (практический коэффициент расхода сырья на единицу массы готового продукта и практический коэффициент выхода готового продукта) и при сравнении их с теоретическими делается вывод о качестве проведенного в лабораторных условиях синтеза гипсового вяжущего.

Лабораторная работа № 2

Исследование строительно-технических свойств гипсовых вяжущих

Цель работы: исследование основных строительно-технических свойств низкотемпературного гипсового вяжущего - строительного гипса

2.1. Общие теоретические положения

СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ. Важнейшими техническими свойствами строительного гипса являются:

- нормальная густота гипсового вяжущего;
- тонина помола;
- сроки схватывания;
- прочностные характеристики марка;

Истинная плотность строительного и формовочного гипса обычно составляет 2500-2800 кг/м³, **объемная плотность** в рыхлом состоянии 800-1100 кг/м³, а в уплотненном - 1200-1450 кг/м³.

Строительно-технические свойства гипсовых вяжущих (строительного и формовочного гипса) определены ГОСТ 125-79, в соответствии с которым различают следующие **марки гипсовых вяжущих**: Г – 2, Г – 3, Г – 4, Г – 5, Г – 6, Г – 7, Г – 10, Г – 13, Г – 16, Г – 19, Г – 22, Г – 25, где цифрой обозначены минимальные значения предела прочности при сжатии вяжущего, например для марок Г – 2 это 2 МПа или 20 кг/см² и т.д.

Нормальная густота (водопотребность или водогипсовое отношение) гипсового вяжущего – стандартная консистенция гипсового теста, которая характеризуется диаметром расплыва теста 180 ± 5 мм. при испытании на вискозиметре Суттарда. При изготовлении гипсовых изделий методом литья требуется 60-80 % воды от массы строительного или формовочного гипса и 35-45 % воды от массы высокопрочного гипса.

При затворении гипсового вяжущего водой на протекание химической реакции гидратации полугидрата CaSO_4 теоретически расходуется 18,6 % воды, а избыточное количество воды, оставшееся в порах затвердевшего изделия, при твердении испаряется и вызывает характерную для гипсовых изделий высокую пористость – 50-60 % от общего объема затвердевшего изделия. То есть, чем меньше используется воды при затворении гипсового теста и меньше значение нормальной густоты при достижении хорошей удобоукладываемости теста, тем плотнее и прочнее гипсовое изделие.

Нормальная густота гипсового вяжущего зависит от множества факторов, главные из которых - вид гипсового вяжущего, тонина помола, форма и размеры кристаллов полугидрата.

Для снижения водопотребности гипсового вяжущего используют добавки – разжижители (пластификаторы), увеличивающие подвижность и удобоукладываемость гипсовой массы без уменьшения прочностных показателей свойств. К таким добавкам относятся: глюкоза, меласса, декстрин (вводятся в гипсовое вяжущее в смеси с известью), сульфитно-спиртовая барда (ССБ) и ее термополимеры, двууглекислая сода, глауберова соль и др. Добавка 0,1 % раствора Ca-SI_2 к гипсовому камню в процессе варки интенсифицирует процесс варки, снижает водопотребность и ускоряет сроки схватывания гипсового вяжущего.

При хранении гипсовых вяжущих на воздухе их водопотребность несколько снижается (происходит «искусственное старение» гипса), что приводит к искажению результатов определения прочности при стандартных испытаниях. В практической деятельности иногда производят увлажнение гипсового вяжущего паром специально для снижения водопотребности, некоторого повышения пластичности теста и прочности изделий. Количество водной добавки в гипсовое вяжущее составляет около 5 %, при этом происходит частичная гидратация поверхностных слоев зерен гипса и изменение их смачиваемости при последующем затворении гипсового вяжущего водой. Однако, длительное хранение гипсовых вяжущих (более 3 месяцев) в присутствии паров воды недопустимо, так как из-за преждевременной гидратации гипса значительно снижается его активность.

Коэффициент размягчения. Строительный гипс является воздушным вяжущим, то есть при погружении гипсовых изделий в воду или насыщении водой во влажных условиях их прочность снижается вследствие частичного растворения двуhydrата сульфата кальция, образовавшегося при твердении. При увлажнении гипсового изделия влага адсорбируется внутренними поверхностями микротрещин и микрощелей и оказывает расклинивающее действие, разрушая кристаллическую структуру затвердевшего камня.

Эксплуатация гипсовых изделий во влажных условиях (относительная влажность воздуха более 60 %) приводит к процессам перекристаллизации, состоящим в растворении термодинамически неравновесных кристаллизационных контактов и росте свободных кристаллов двухводного гипса, что и приводит к снижению прочности. Однако последующая сушка изделий позволяет восстановить прочность (практически полностью или частично). В проточной воде затвердевший гипсовый камень разрушается быстро и необратимо.

Зависимость предела прочности при сжатии затвердевшего гипсового вяжущего от влагосодержания выражается коэффициентом размягчения:

$$K_{РЗМ} = R_{СЖ}^{В-ВЛ} / R_{СЖ}^{В-СУХ} \quad (10)$$

где $R_{СЖ}^{В-ВЛ}$ – предел прочности при сжатии образцов насыщенных водой, т.е. твердеющих в условиях воздушно-влажной среды, МПа;

$R_{СЖ}^{В-СУХ}$ – предел прочности при сжатии образцов твердеющих в условиях воздушно-сухой среды, МПа.

Коэффициент размягчения гипсовых изделий изменяется в пределах от 0,3 до 0,6. Известны множество способов повышения коэффициента размягчения (иногда называют коэффициент водостойкости) гипсовых изделий:

- уплотнение изделий при формовании;
- введение кремнийорганических и других добавок или пропитка ими гипсовых изделий;
- нанесение защитных покровных пленок;
- введение добавок гидравлических вяжущих, активных минеральных добавок природных или техногенных.

Тонина помола вяжущего оценивается максимальным остатком на сите № 0.2. Гипсовые вяжущие в зависимости от остатка на контрольном сите классифицируются на три группы, см табл. 5.

Таблица 5. Классификация гипсовых вяжущих по степени помола

Вид вяжущего	Индекс степени помола	Максимальный остаток на сите № 02, % не более
Грубого помола	I	23
Среднего помола	II	14
Тонкого помола	III	2

По **срокам схватывания** гипсовые вяжущие подразделяются на три группы, см табл. 6.

Таблица 6. Виды гипсовых вяжущих

Вид гипсового Вяжущего	Индекс сроков схватывания	Сроки схватывания, мин.	
		начало, не ранее	конец, не позднее
Быстротвердеющее	A	2	15
Нормального твердения	B	6	30
Медленного твердения	B	20	не нормируется

Сроки схватывания гипсового вяжущего определяются на приборе Вика при погружении иглы в гипсовое тесто нормальной густоты. За начало схватывания гипсового теста принимается период времени от момента затворения гипсового вяжущего водой до момента, когда игла прибора Вика погрузится в тесто и не дойдет до дна формы - конуса на 0,5-1 мм. За конец схватывания гипсового теста принимается период времени от момента затворения теста водой до момента погружения иглы прибора Вика в тесто на 0,5-1 мм от поверхности.

Сроки схватывания гипсового вяжущего зависят от условий варки (обжига), вида вяжущего, его тонины помола.

Сроки схватывания гипсовых вяжущих можно регулировать введением добавок.

В качестве *ускорителей* схватывания используются: измельченный гипсовый камень (вторичный гипсовый камень), растворы NaCl, KCl, Na₂SO₄ (возможно одновременное использование двух добавок) и др. Обычно ускорители схватывания и твердения вводятся в количестве 0,2 – 3 % от массы гипсового вяжущего.

Замедлителями схватывания гипсового вяжущего служат жидкий или порошкообразный кератиновый замедлитель, растворы столярного клея, клеице-стковый замедлитель (вводят не более 0,1 - 0,3 %) и др.

При схватывании и твердении гипсового вяжущего наблюдается небольшое **изменение объема** (увеличение до 10 %) еще окончательно не затвердевшей массы, что не дает отрицательных последствий, так как гипсовое изделие, увеличиваясь в объеме при гидратации, заполняет все детали формы и дает четкий отпечаток.

Условное обозначение гипсового вяжущего включает характеристику основных его свойств, например: Г – 5 А II, что обозначает гипсовое вяжущее марки Г – 5, быстротвердеющее, среднего помола.

Таблица 7. Исследование строительно-технических свойств гипсовых вяжущих

Наименование свойств	Вид и подготовка пробы	ГОСТ Прибор
Нормальная густота, %	Порошок вяжущего	ГОСТ 23789-79 Вискозиметр Суттарда
Сроки схватывания, мин	Порошок вяжущего	ГОСТ 23789-79 Прибор Вика
Тонина помола, остаток на сите, %	Порошок вяжущего	ГОСТ 23789-79 Стандартное сито № 0.2
Предел прочности, кг/см ² при изгибе при сжатии	Образцы – балочки 40x40x160 мм половинки балочек, /кубики 7,07x7,07x7,07см	ГОСТ 23789-79 Стандартные формы
Объемное расширение изделий при твердении, %	Стандартные образцы 40x40x160 мм	ГОСТ 23789-79

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ СХВАТЫВАНИЯ И ТВЕРДЕНИЯ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО. При взаимодействии гипсового вяжущего с водой протекает химическая реакция гидратации полугидрата сульфата кальция с образованием двугидрата сульфата кальция по схеме:



Гидратация полуводного гипса является экзотермическим процессом, т. е. сопровождается выделением тепла, количество его составляет 133 кДж на 1 кг полуводного гипса. Подъем температуры твердеющего строительного гипса зависит от чистоты продукта, условий обжига и тонкости помола, а также от теплоемкости раствора и условий теплоотдачи в окружающее пространство. Увеличивающаяся при этом температура сравнительно невысока и достигает 40 – 50 °С только при крупных отливках из гипсового вяжущего без использования заполнителя - песка.

В основе процессов, обуславливающих твердение гипсовых вяжущих веществ, лежит способность этих веществ при взаимодействии с водой образовывать пересыщенные растворы. Применительно к полуводному сульфату кальция (гипсовому вяжущему) это означает, что его растворимость в воде (6,3 - 7,4 г/л при температуре 20 °С) больше, чем растворимость продукта реакции гидратации - двуводного сернокислого кальция (2,05 г. в 1 л). Такие пересыщенные по отношению к двуводного гипсу растворы неустойчивы и стремятся перейти в более устойчивое состояние, т.е. из раствора в виде мелких кристаллов выкристаллизовывается более устойчивый в этих условиях двугидрат CaSO_4 . Подобный процесс растворения исходного вяжущего вещества, в данном случае полугидрата (или, например, растворимого ангидрита), в гипсовом тесте происходит очень быстро. В результате реакции в растворе между компонентами вяжущего и водой возникают новообразования, менее растворимые, чем исходное вещество. По отношению к новым соединениям раствор оказывается пересыщенным, вследствие чего и происходит кристаллизация этих новообразований. В результате этого в растворе устанавливается меньшая концентрация сернокислого кальция, это дает возможность раствориться новой порции полуводного гипса до образования насыщенного и пересыщенного раствора, из которого снова будут выделяться кристаллы двуводного гипса в тонкодисперсном состоянии. Процессы растворения гипсовых вяжущих и кристаллизации двугидрата сульфата кальция из пересыщенного по отношению к нему раствора взаимосвязаны и протекают одновременно до практически полного превращения гипсового вяжущего в двуводный гипс. Обычно такой процесс длится 30 - 40 мин.

Кристаллы двуводного гипса, образуясь в тесте из полугидрата, переплетаются один с другим, частично срастиваются и создают сначала первичный не очень прочный кристаллизационный каркас. В дальнейшем, по мере превращения в двугидрат гипса все большего количества гипсового вяжущего вещества, прочность кристаллического каркаса и соответственно изделия возрастает.

По теории Ле-Шателье развитие кристаллической структуры затвердевшего гипсового камня протекает в два этапа.

В течение *первого этапа* формируется каркас кристаллизационной структуры с возникновением контактов срастания между кристаллами новообразований.

В течение *второго этапа* происходит обрастание ранее возникшего каркаса, т.е. рост составляющих его кристаллов. Такое обрастание приводит к повышению прочности, но при известных условиях может явиться и причиной появления внутренних напряжений, вызывающих понижение прочности. Наибольшая конечная прочность обуславливается возникновением кристаллов новообразований достаточной величины при минимальных напряжениях, сопровождающих формирование и развитие кристаллизационной структуры.

По А.А. Байкову процесс твердения строительного гипса делится на три периода.

Первый период - растворение и образование насыщенного раствора - сопровождается небольшим повышением температуры, так как положительный эффект химической реакции компенсируется отрицательным эффектом растворения.

Второй период - образование коллоидальной массы, или схватывание, характеризуется тем, что образующиеся в результате реакции гипса с водой продукты не могут растворяться в окружающей жидкой среде, а получают в коллоидальном состоянии, минуя растворение. В течение этого периода наблюдается быстрое повышение температуры (из-за отсутствия процесса растворения), в результате чего скорость реакции увеличивается. Затворенная водой гипсовая масса теряет свою пластичность, но не приобретает механической прочности, так как между частицами еще нет сцепления.

Третий период - кристаллизация и твердение - характеризуется превращением коллоидных новообразований в кристаллическое состояние. В течение этого более продолжительного периода, сопровождающегося ничтожным выделением тепла, нарастает механическая прочность изделия.

Эти периоды твердения наступают не в строгой последовательности один за другим. Так, еще до образования насыщенного раствора на поверхности зерен гипса начинают появляться коллоидальные массы, а превращение этих масс в кристаллическое состояние начинается ранее окончания процесса коллоидации по всему объему затворенного водой материала.

Общим в рассмотренных теориях является то, что после соприкосновения вяжущих веществ с водой образуются гидраты в виде мельчайших частиц, обладающих свойствами коллоидов и находящихся в равновесии с окружающей средой.

Особенность роста зародышей кристаллогидратов, возникающих путем спонтанного выпадения из раствора в начале гидратации мономинеральных вяжущих веществ, заключается в том, что он происходит при условии, когда степень пересыщения непостоянна. В начале процесса степень пересыщения достигает весьма больших значений ($\alpha = 3 - 4$ для гипса), затем постепенно

снижается и приближается к значению: $a = 1$, оставаясь, однако, больше единицы до конца гидратации.

Таким образом, на разных этапах роста кристаллогидратов скорость его определяется различными физическими факторами и, следовательно, может выражаться различными математическими формулами.

Скорость роста кристаллов зависит от скорости объемной и двумерной диффузии растворенного вещества. При низких пересыщениях раствора (для гипсового раствора при $a < 1,4$) скорость роста кристаллов определяется дислокационным механизмом.

По мере уменьшения степени пересыщения раствора рост кристаллов становится энергетически невыгодным и вступает в силу дислокационный механизм. В этом случае скорость роста кристаллов зависит от скорости объемной и двумерной диффузии растворенного вещества. Экспериментально установлено, что энергия активации сложной диффузии (объемной и двумерной) равна $E = 34440$ Дж/моль, т.е. в 1,65 раза больше энергии активации объемной диффузии.

С увеличением концентрации раствора и при дальнейшем его пересыщении процесс роста кристаллов протекает в кинетической области, в соответствии с механизмом зародышеобразования по Фольмеру [1/].

Таким образом, в начальный период процесса гидратации при высокой степени пересыщения раствора формируются двумерные зародыши кристаллов по Фольмеру. Установлено, что энергия связи между молекулами гипса в своем растворе равна $E = 7350$ Дж/моль, а энергия активации при формировании кристаллической решетки $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $E = 51408$ Дж/моль

При затворении строительного гипса всегда имеется излишек воды, эта вода образует насыщенный раствор гипса, который обволакивает кристаллы новообразований, т.е. кристаллы оказываются разъединенными прослойками насыщенного раствора. Для нарастания прочности необходимо, чтобы вслед за гидратацией произошло сращивание кристаллов новообразований, на что требуется время. Росту кристаллов и их сращиванию способствует процесс испарения воды и высыхание твердеющей массы.

В обычных условиях при твердении гипсовые изделия высыхают медленно, при повышенной относительной влажности воздуха высушенное гипсовое изделие может поглощать влагу из него. После полного высушивания образцов твердение гипса заканчивается и прочность его более не нарастает, поэтому твердение гипсовых изделий в промышленных условиях ускоряют путем принудительной сушки. При сушке гипсовых изделий во избежание протекания обратного процесса – дегидратации температура сушки не должна превышать 60-80 °С.

2.2. Методика выполнения лабораторной работы

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО. В процессе выполнения лабораторной работы исследуются свойства синтезированного в лабораторных условиях гипсового вяжущего и изучается влияние различных добавок на строительно-технические свойства гипсового вяжущего: сроки схватывания, предел прочности при сжатии и при изгибе, коэффициент размягчения. Для этого сваренный порошок гипсового вяжущего разделить примерно на три части – первая часть вяжущего испытывается без добавки, вторая часть используется для исследования влияния различного вида и количества добавки на сроки схватывания гипсового вяжущего, а третья часть – для определения эффективности применения различных способов повышения коэффициента размягчения (водостойкости) гипсового вяжущего.

Каждая подгруппа студентов выбирает для исследований один вид добавки, таблица 8.

Таблица 8. Виды добавок для исследований гипсовых вяжущих

№ п/п задания	Вид добавки	Дозировка, % (мас) от массы гипсового вяжущего
1	NaCl	0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3
2	CaCl ₂	0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3
3	Na ₂ SO ₄	0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3
4	KCl	0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3
5	MgCl ₂	0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3
6	ПВА	0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 20
7	КМЦ	0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 20
8	КУ – 2	0,1; 0,5; 1; 2
9	Силикагель	0,2; 0,5; 0,7; 1; 1,5; 2
10	Жидкое стекло $n = 2,7$	0,5; 1; 1,5; 3
11	Портландцемент	1; 3; 5; 10
12	Зола ТЭЦ	1; 3; 5; 10
13	Шлак	1; 3; 5; 10
14	Цеолит	1; 3; 5; 10
15	Известь	1; 3; 5; 10

Добавки (по заданию № 8, 9 и 12-14) измельчаются до состояния пудры в фарфоровой ступке и вводятся в гипсовое вяжущее при тщательном перемешивании; другие добавки (задание № 1 - 7) растворяются в дистиллированной воде в соответствии с дозировкой, приведенной в таблице 8, и вводятся в гипсовое вяжущее в виде раствора – затворителя.

2.2.1. Определение нормальной густоты /стандартной консистенции/ гипсового теста

При затворении гипсового вяжущего водой образуется гипсовое тесто, представляющее собой пластичную массу.

Водопотребность гипсового вяжущего – минимальное количество воды, необходимое для получения подвижного и удобоукладываемого гипсового теста. Водопотребность гипсового вяжущего характеризуется нормальной густотой гипсового теста или водотвердым (водогипсовым) отношением – В/Т (В/Г).

Нормальную густоту гипсового теста выражают в процентах как отношение массы воды к массе гипсового вяжущего или в долях единицы при расчете водогипсового отношения.

Сущность метода количественной оценки значения нормальной густоты состоит в измерении диаметра расплыва гипсового теста, вытекающего из цилиндра при его поднятии на вискозиметре Суттарда.

Диаметр расплыва гипсового теста нормальной густоты при испытании на вискозиметре Суттарда равен 180 ± 5 мм.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

1. Вискозиметр Суттарда;
1. Гипсовое вяжущее заводского изготовления;
2. Технические весы;
3. Чашка для приготовления гипсового теста;
4. Шпатель /лопатка/ для перемешивания гипсового теста;
5. Секундомер;
6. Мерный цилиндр на 250 мл;
7. Металлическая линейка.

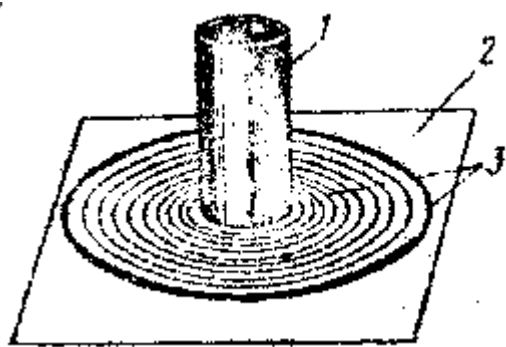


Рис. 5. Вискозиметр Суттарда

1. Полый металлический цилиндр;
2. Стекло;
3. Металлический диск с concentric окружностями.

Вискозиметр Суттарда, рис. 5 представляет собой металлический диск-подставку с равномерно нанесенными на него concentric окружностями диаметром от 60 мм до 250 мм и покрытый листом стекла. Полый металлический цилиндр с полированной внутренней поверхностью устанавливается в центр окружностей.

Перед испытаниями внутренняя поверхность цилиндра и поверхность стекла протирается увлажненной тканью.

На технических весах отвешивается навеска гипсового вяжущего массой 400г. В чашку для приготовления гипсового теста вливается вода (начинают эксперимент с 55-60 % воды от массы исходной навески гипсового вяжущего), включается секундомер и затем за 2-5 секунд высыпается 400 г гипсового вяжущего при интенсивном перемешивании гипсового теста в течение 30 секунд. После окончания перемешивания гипсовое тесто выкладывается в цилиндр, установленный в центре окружностей, поверхность гипсового теста в цилиндре выравнивается линейкой или ножом и удаляются излишки теста. Через 15 секунд после окончания перемешивания гипсового теста (или 45 сек с момента затворения) цилиндр поднимается вертикально вверх на высоту 15-20 см., гипсовое тесто выливается на стекло прибора. Затем проводится измерение диаметра расплыва гипсового теста в двух взаимноперпендикулярных направлениях с погрешностью не более 5 мм и вычисляется его среднеарифметическое значение. Если диаметр расплыва гипсового теста отличается от 180 ± 5 мм, эксперимент повторяется при изменении количества воды затворения.

Нормальная плотность гипсового теста и водогипсовое отношение рассчитываются по формулам:

$$\text{НГ} = M_{\text{воды}} 100 / M_{\text{гв}} , \% \quad (12)$$

где $M_{\text{воды}}$ – количество воды затворения гипсового вяжущего при расплыве гипсового теста 180 ± 5 мм, мл;

$M_{\text{гв}}$ – масса навески гипсового вяжущего, г.

$$\text{В/Г} = M_{\text{воды}} / M_{\text{гв}} , \quad (13)$$

ВЫВОД. По результатам экспериментальных данных сделать вывод о нормальной плотности исследуемого гипсового вяжущего в зависимости от сорта сырья.

2.2.2. Определение тонины помола гипсового вяжущего

При оценке дисперсности гипсового вяжущего, исследуемого ситовым анализом (контрольное сито № 02, обозначает номер сетки и соответствует размеру стороны ячейки сита 0,2 мм или 200 мкм), используются термины – тонина помола, тонкость помола или степень помола.

Гипсовое вяжущее представляет собой тонкоизмельченный полидисперсный порошок, состоящий из зерен с размерами от нескольких микрометров до 200 мкм и более.

Обычно тонина помола гипсового вяжущего определяется тониной помола природного гипсового камня (гипсовой муки) перед термообработкой (редко производится дополнительный помол гипсового вяжущего), оценивается максимальным остатком на сите № 02 и выражается в процентах от массы исходной навески.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

1. Сито № 02 (с крышкой и поддоном);
2. Гипсовое вяжущее, полученное при лабораторной варке;
3. Технические весы.

Навеска гипсового вяжущего (при необходимости высушивается в сушильном шкафу при температуре 50 ± 5 °С в течение 1 часа) массой 10-100 г. взвешивается на технических весах с точностью до 0,1 г. и помещается на сито для просеивания. Сито закрывается крышкой и помещается в прибор для механического просеивания – «Ротап» или рассеивается вручную в течение 5-7 мин. Просеивание считается законченным, если при контрольном просеивании навески над бумагой (при снятом доньшке) в течение 1 мин через сито проходит не более 0,05 г. гипсового вяжущего. При забивании сетки просеиваемым материалом осторожно с обратной стороны сетки производится ее чистка над бумагой с помощью мягкой кисточки.

Тонина помола гипсового вяжущего оценивается максимальным остатком на сите № 02 или количеством материала, прошедшего через сито и рассчитывается по формулам:

$$P_{02} = M_{\text{ост}} 100 / M_{\text{исх}} , \% \quad (14)$$

$$П = (M_{\text{исх}} - M_{\text{ост}}) 100 / M_{\text{исх}} , \% \quad \text{или} \quad П = 100 - P_{02} , \% \quad (15)$$

где P_{02} – остаток на сите № 02, %;

$M_{\text{ост}}$ – масса остатка на сите № 02, г;

$M_{\text{исх}}$ – масса исходной навески, г;

П – количество гипсового вяжущего, прошедшего через сито № 02, %

По максимальному остатку гипсового вяжущего на сите № 02 (P_{02}) проводится классификация исследуемого вяжущего в соответствии с данными таблицы 5.

ВЫВОД. По результатам экспериментальных данных проводится классификация исследуемого гипсового вяжущего по тонине помола в соответствии с данными таблицы 5.

2.2.3. Определение сроков схватывания гипсового вяжущего

При взаимодействии гипсового вяжущего с водой происходит постепенное уменьшение пластичности гипсового теста, оно загустевает и уплотняется, это соответствует началу процесса схватывания гипсового теста. Со временем гипсовая масса теряет свою пластичность полностью, становится практически неподвижной и еще более уплотняется и упрочняется, это соответствует концу процесса схватывания гипсового теста.

Сроки схватывания гипсового вяжущего зависят от нескольких факторов, наиболее важные из которых: вид вяжущего вещества, водогипсовое отношение, тонина помола и др.

Сроки схватывания гипсового вяжущего определяются на приборе Вика, рис. 6.

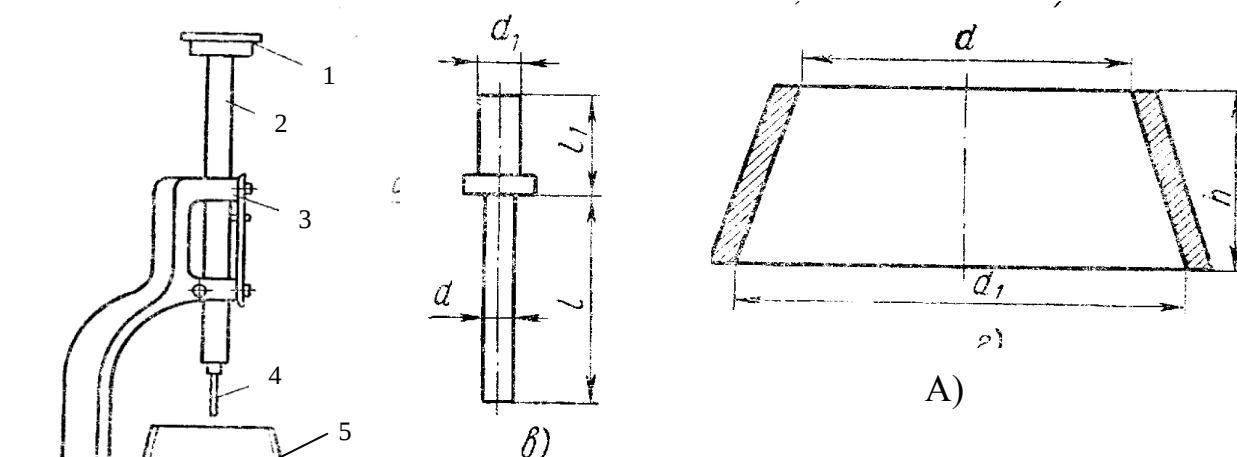


Рис. 6. Прибор Вика

1. Подставка для груза;
2. Подвижный стержень;
3. Шкала прибора;
4. Игла;
5. Форма (усеченный конус) для гипсового вяжущего.

А) форма (усеченный конус) для испытаний сроков схватывания гипсового вяжущего ($d = 65 \pm 5$ мм; $d_1 = 75 \pm 5$ мм; $h = 40 \pm 5$ мм);
В) игла прибора Вика ($d = 1,1 \pm 0,04$ мм; $d_1 = 5$ мм; $L = 50$ мм; $L_1 = 14$ мм)

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

1. Прибор Вика (с иглой);
2. Гипсовое вяжущее, полученное при лабораторной варке;
3. Технические весы;
4. Мерный цилиндр на 25 мл (250 мл);
5. Чашка для приготовления гипсового теста;
6. Шпатель /лопатка/ для перемешивания гипсового теста;
7. Металлическая линейка;
8. Секундомер.

ПРИМЕЧАНИЕ: Испытание гипсовых вяжущих, полученных в лабораторных условиях в небольших количествах, проводится на приборе Вика для малых навесок (10 г).

Подготовка к работе. При определении сроков схватывания гипсового вяжущего масса всей перемещающейся части прибора (подвижного стержня) должна быть равна 120 ± 1 г.

Перед началом испытаний проверяется нулевое показание прибора при опускании подвижного стержня в тесто до дна формы-конуса и фиксировании нулевого значения на шкале прибора.

Форма перед заполнением гипсовым тестом слегка смазывается машинным маслом.

В металлическую или фарфоровую чашку наливается вода в количестве, необходимом для получения теста нормальной густоты из расчета на 200 г гипсового вяжущего (в данной лабораторной работе на 10 г), взвешенного с точностью до 1,0 г. Включается секундомер (начинается отсчет времени от начала затворения гипсового вяжущего) и одновременно всыпается навеска гипсового вяжущего, смесь быстро перемешивается ложкой или лопаточкой.

Всыпать гипс надо по возможности равномерно в течение 30 сек. После этого массу немедленно выливают в форму (усеченный конус) прибора Вика, избыток срезают ножом и выравнивают поверхность. Для удаления вовлеченного воздуха гипсовое тесто в форме встряхивается 4-5 раз.

Форма помещается под иглу прибора Вика, затем игла прибора доводится до соприкосновения с поверхностью гипсового теста в форме и закрепляется винтом подвижного стержня.

Испытания проводятся через каждые 30 сек - игла опускается в гипсовое тесто каждый раз в новое место. После погружения игла тщательно вытирается.

При этом отмечают два момента: первый, когда игла не доходит до дна формы, и второй, когда игла опускается в тесто не более чем на 1 мм.

За начало схватывания гипсового теста принимается период времени от момента затворения гипсового вяжущего водой до момента, когда свободно опущенная игла после погружения в тесто первый раз не дойдет до поверхности стеклянной пластинки (до дна формы).

За конец схватывания гипсового теста принимается период времени с момента затворения гипсового вяжущего водой до момента, когда свободно опущенная игла погружается в тесто на глубину не более 1 мм от поверхности. Сроки схватывания гипсового вяжущего выражают в минутах.

ВЫВОД. По результатам экспериментальных данных проводится классификация гипсового вяжущего по срокам схватывания и определяется влияние добавок на сроки схватывания.

2.2.4. Определение прочностных характеристик и марки гипсового вяжущего

Применение строительного гипса в качестве вяжущего для изготовления строительных деталей и изделий определяет требования к его прочностным характеристикам – пределу прочности при изгибе и пределу прочности при сжатии. По показателям пределов прочности при сжатии и при изгибе строительный гипс разделяется на марки, таблица 9.

Таблица 9. Марки гипсового вяжущего при испытании стандартных образцов 40х40х160 мм после 2 час твердения

Марка гипсового вяжущего	Предел прочности, МПа (кгс/см ²), не менее		Марка гипсового вяжущего	Предел прочности, МПа (кгс/см ²), не менее	
	При изгибе	При сжатии		При изгибе	При сжатии
Г - 2	1,2 (12)	2 (20)	Г – 10	4,5 (45)	10 (100)
Г – 3	1,8 (18)	3 (30)	Г – 13	5,5 (55)	13 (130)
Г – 4	2,0 (20)	4 (40)	Г – 16	6,0 (60)	16 (160)
Г – 5	2,5 (25)	5 (50)	Г – 19	6,5 (65)	19 (190)
Г - 6	3,0 (30)	6 (60)	Г – 22	7,0 (70)	22 (220)
Г - 7	3,5 (35)	7 (70)	Г - 25	8,0 (80)	25 (250)

Испытания прочностных характеристик гипсового вяжущего проводятся при формировании стандартных образцов из теста нормальной густоты (с 1972г. взамен испытания предела прочности при сжатии образцов-кубов введено испытание при изгибе образцов-балочек размерами 40х40х160 мм и испытание предела прочности при сжатии половинок этих балочек).

Стандартные образцы-балочки испытываются через 1,5 – 2 час твердения (или в состоянии будучи высушенными до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре не более 60 °С) для определения предела прочности при изгибе и затем половинки балочек – для определения предела прочности при сжатии на приборе МИИ-100 (машина испытательная) или с помощью гидравлического прессы. В данной лабораторной работе образцы для ускорения процессов твердения высушиваются в сушильном шкафу.

Для определения предела прочности при сжатии строительного гипса изготавливаются не менее 3 стандартных образцов-балочек 40х40х160 мм (допускается проводить испытания на образцах кубиках размерами 7,07х7,07х7,07 см).

При выполнении экспериментальных работ, когда масса синтезируемого материала мала, допускается определение прочностных характеристик вяжущего на малых образцах с последующим пересчетом результатов эксперимента с учетом разницы в размерах испытываемых и стандартных образцов.

Приборы и материалы для выполнения лабораторной работы:

1. Гипсовое вяжущее, полученное при лабораторной варке;
2. Технические весы;
3. Чашка для приготовления гипсового теста;
4. Мензурка на 250 мл.
5. Шпатель или лопатка для перемешивания;
6. Секундомер;
7. Формы для образцов кубиков и балочек;
8. Металлическая линейка или нож;
9. Сушильный шкаф;
10. Штангенциркуль или линейка;
11. Пресс.

Навеска гипсового вяжущего затворяется водой в течение 20-30 сек (гипсовое вяжущее всыпается в чашку с водой, взятой в количестве, соответствующем нормальной густоте) и перемешивается в течение 30 сек (1 мин) до получения однородной массы. (Вместо ручного перемешивания гипсового теста при использовании больших навесок целесообразно применять перемешивание в лабораторной механизированной мешалке. Смеситель мешалки вращается со скоростью 250-300 об/мин. Реле времени настраивается на работу мешалки в течение 30 сек.).

Затем масса немедленно заливается в металлические (или другие) формы, предварительно слегка смазанные машинным маслом. Наполнение всех форм производится одновременно, для чего чашка с гипсовым тестом все время перемещается над формами, при этом гипс разливается тонкой струей.

После наполнения форм масса уплотняется постукиванием и штыкованием, а поверхность образцов сглаживается.

Через 15 мин - 1 час от начала затворения образцы гипсовых изделий вынимаются из форм и *часть* из них помещаются в сушильный шкаф для высушивания при температуре 50 - 60 °С в течение 1,5 - 2 часов, а *другая часть* образцов для хранения в условиях воздушно-влажной среды.

Образцы испытываются через 1,5 – 2 час от начала затворения или при достижении образцами постоянной массы при высушивании в сушильном шкафу (В данной лабораторной работе образцы для полного твердения высушиваются).

Перед испытанием образцы осматриваются, грани образцов выравниваются. (Грани стандартного образца-куба, или половинки балочек, прилегающие к плитам пресса, должны быть параллельны и не должны отклоняться от плоскости более чем на 0,5 мм. Испытания проводятся с использованием специальных пластин размерами 40х62,5 мм. Образцы с дефектными гранями не испытываются).

Перед испытанием производится обмер образцов линейкой с точностью до 1 мм или штангенциркулем. Площадь сечения образца рассчитывается при измерении размеров на середине его высоты.

Непосредственно перед испытанием поверхности образцов, прилегающие к плитам пресса, протираются сухой тканью. Испытание следует производить на прессе мощностью не более 15 т.

Образец укладывается на подушку пресса так, чтобы сжимающая сила была направлена параллельно слоям укладки гипсового теста в форму и чтобы вертикальная ось образца проходила через центр шарнира плиты пресса. Нагрузка при испытании должна возрастать непрерывно и равномерно со скоростью 2—3 кгс/см² в секунду до разрушения образца.

Предел прочности при изгибе гипсового образца вычисляется как среднее арифметическое значение двух наибольших результатов испытаний трех образцов.

Предел прочности затвердевшего гипса при сжатии определяется как среднее арифметическое значение результатов испытаний трех образцов. В случае если наименьший результат испытания одного из трех образцов отличается более чем на 20 % от следующего большего значения, вычисление среднего предела прочности производится по двум наибольшим результатам.

Расчет предела прочности образцов при изгибе и при сжатии производится с точностью до 1 кгс/см² и вычисляется по формулам:

$$R_{изг} = \frac{3 \cdot P_{ман} \cdot F_{порш}}{2 \cdot b \cdot h^2}, \text{ кг/см}^2 \quad (16)$$

где $R_{изг}$ – предел прочности при изгибе, кг/см²;

$P_{ман}$ – показания манометра, кг/см².

$F_{порш}$ – площадь поршня, см².

b – , ширина балочки, см;

h – высота балочки, см.

$$R_{сж} = \frac{P_{ман} \cdot F_{порш}}{S_{обр}}, \text{ кг/см}^2 \quad (17)$$

где $R_{сж}$ – предел прочности при сжатии, кг/см²;

$P_{ман}$ – показания манометра, кг/см².

$F_{порш}$ – площадь поршня, см².

$S_{обр}$ – площадь образца, см²;

Экспериментальные данные определения прочностных характеристик затвердевшего гипсового вяжущего заносятся в рабочую тетрадь

ПРИМЕЧАНИЕ: Пример условного обозначения гипсового вяжущего с прочностью 5,2 МПа (52 кгс/см²) со сроками схватывания: начало – 5 мин., конец – 9 мин. и максимальным остатком на сите № 02 – 9 %. Гипсовое вяжущее марки Г-5, быстротвердеющее, среднего помола - **Г-5 А II**.

Для расчета коэффициента размягчения гипсовых вяжущих используются данные определения прочностных характеристик образцов, твердеющих в условиях воздушно-влажной и воздушно-сухой среды, и формула 10.

Таблица 10. Области применения гипсовых вяжущих

Области применения гипсовых вяжущих	Рекомендуемые марки и виды
Изготовление гипсовых строительных изделий	Г-2÷Г-7, всех сроков твердения и степени помола
Изготовление тонкостенных строительных изделий и декоративных деталей	Г-2÷Г-25, тонкого и среднего помола, быстрого и нормального твердения
Производство ремонтных и штукатурных работ (заделка швов, трещин, специальные цели)	Г-2÷Г-25, тонкого и среднего помола, нормального и медленного твердения
Изготовление форм и моделей в керамической и других промышленности	Г-5÷Г-25, тонкого с нормальными сроками твердения
Для медицинских целей	Г-2÷Г-7, тонкого и среднего помола, быстрого и нормального твердения

ВЫВОД. По результатам выполненного эксперимента определяется марка гипсового вяжущего, приводится условное обозначение исследуемого гипсового вяжущего, его коэффициент размягчения и возможные области применения.

3. Варианты индивидуальных заданий для самостоятельной работы по теме: «Технология гипсовых вяжущих»

- История развития производства вяжущих веществ;
- Современное состояние и перспективы развития промышленности гипсовых вяжущих;
- Новые аспекты дегидратации двухводного гипсового камня;
- Современные способы повышения водостойкости гипсовых вяжущих;
- Новые виды гипсовых вяжущих материалов;
- Эффективные теплоизоляционные гипсодержащие материалы;
- Нетрадиционные сырьевые материалы (основные и вспомогательные) в технологии гипсовых вяжущих;
- Декоративно-отделочные строительные материалы на основе гипсовых вяжущих;
- Гипсодержащие строительные материалы с использованием полимеров;
- Стоматологические материалы на основе гипсовых вяжущих;
- Ангидритовые цементы;
- Использование фосфогипса в технологии автоклавного гипсового вяжущего;
- Обзор текущей информации на тему: Технология гипсовых вяжущих (по журналу «Строительные материалы»).

4. Перечень вопросов для коллоквиума по теме: «Технология гипсовых вяжущих»

- Гипсовые вяжущие. Определение;
- Гост 125-79. Гипсовые вяжущие. Технические требования.
- Классификация гипсовых вяжущих;
- Основные свойства низкообжиговых гипсовых вяжущих;
- Основные свойства высокообжиговых гипсовых вяжущих;
- Виды природного сырья для производства гипсовых вяжущих;
- Техногенные сырьевые материалы для производства гипсовых вяжущих;
- Основные свойства природного двухводного гипсового камня;
- Основные свойства природного ангидрита;
- Требования, предъявляемые природному гипсовому камню для производства строительного гипса;
- Особенности кристаллической структуры двухводного гипсового камня;
- Особенности кристаллической структуры ангидрита;
- Условия дегидратации гипсового камня и образования α - и β - полугидрата CaSO_4 ;
- Дифференциально-термический анализ двухводного гипсового камня;
- Основные виды модификаций сульфата кальция (CaSO_4);
- Свойства модификаций сульфата кальция;
- Физико-химические процессы, протекающие при дегидратации двухводного гипсового камня в условиях ненасыщенных водяным паром;
- Физико-химические процессы, протекающие при дегидратации двухводного гипсового камня в условиях насыщенных водяным паром;
- Особенности кристаллической структуры полугидрата сульфата кальция;
- Основные технологические стадии производства гипсовых вяжущих;
- Тепловые агрегаты, используемые для дегидратации гипсового камня;
- Варианты технологических схем для получения гипсовых вяжущих;
- Особенности варки гипса в гипсоварочных котлах;
- Основные стадии процесса дегидратации гипсового камня;
- Режимы термообработки гипсового камня;
- Способы интенсификации процесса термообработки гипсового камня;
- Параметры, используемые для оценки эффективности процесса дегидратации гипсового камня;
- Варка гипса в жидких средах;
- Обжиг гипса в «кипящем слое»;
- Получение гипсовых вяжущих обработкой паром при давлении;
- Дегидрататор (назначение, устройство, техническая характеристика, принцип работы);
- Основные строительно-технические свойства строительного гипса;
- Нормальная плотность гипсового вяжущего, факторы определяющие количество воды затворения, методика определения;

- Сроки схватывания гипсового вяжущего, факторы их определяющие, методика определения;
- Прочностные характеристики гипсового вяжущего, факторы их определяющие, методика определения;
- Понятие «марка гипсового вяжущего», условное обозначение;
- Понятие «коэффициент размягчения затвердевшего гипсового вяжущего»;
- Способы повышения водостойкости гипсовых изделий;
- Основные стадии производства строительного гипса из фосфогипса;
- Разновидности гипсовых вяжущих;
- Новые виды гипсовых вяжущих;
- Кристаллизационная теория твердения гипсовых вяжущих (по А.А. Байкову);
- Специфические свойства гипсовых изделий;
- Области применения гипсовых вяжущих;
- Технология гипсоволокнистых плит;
- Технология гипсокартона;
- Строительные растворы и бетоны на основе гипсовых вяжущих.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

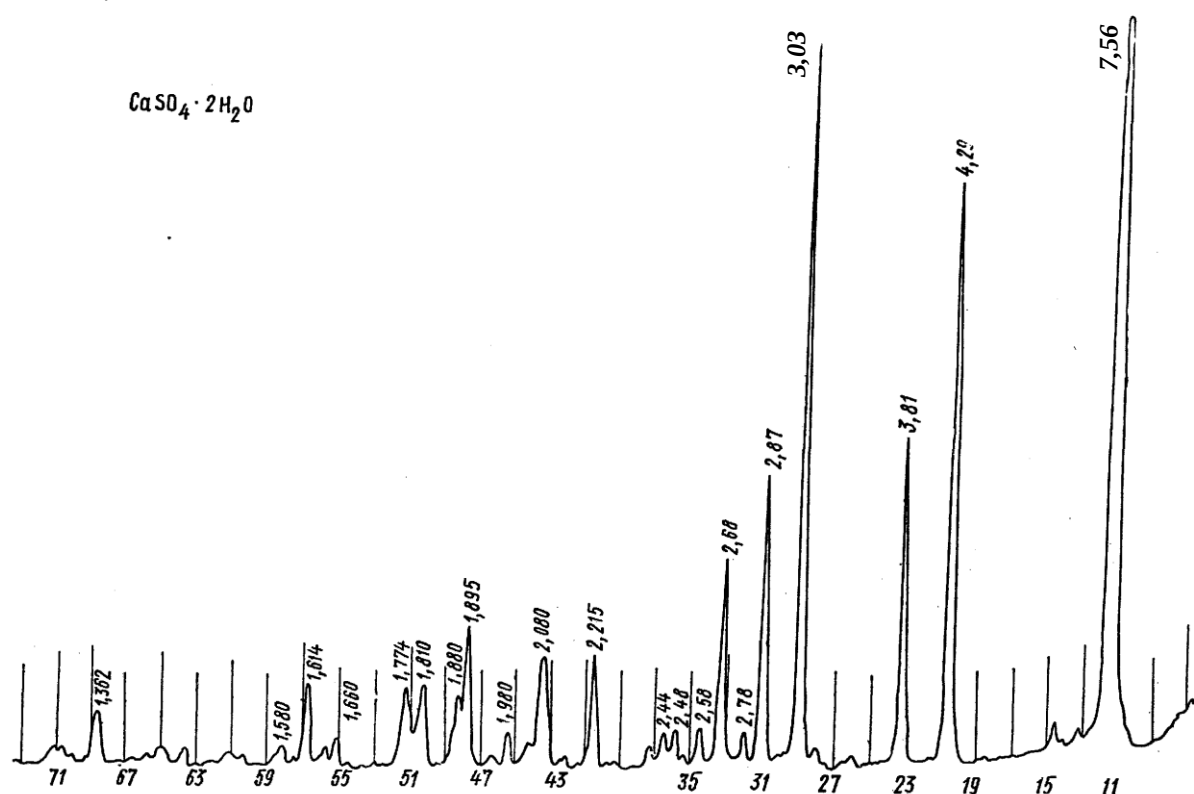


Рис. 7. Рентгенограмма двухводного гипсового камня

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Дифференциально-термический анализ гипсового камня

При исследовании термических процессов, протекающих при дегидратации чистого двухводного гипса установлено образование следующих термоэффектов: - Эндотермический эффект в интервале температур от 100 - 120°C, обусловленный потерей гипсовым камнем адсорбционной воды;

- Эндотермический эффект при температуре 220°C, связанный с потерями 0,5H₂O;

- Эндотермический эффект при температуре 240°C, связанный с потерями 0,5H₂O;

- Экзотермический эффект в области температур 380 - 420°C, обусловленный инверсией CaSO₄;

- Эндотермический эффект при температурах 1180-1200°C, связанный с полиморфными превращениями CaSO₄ /4/.

По мнению других авторов /5/ при низких температурах возможно проявление двойного эндотермического эффекта с максимумом 180°C, обусловленного дегидратацией двухводного гипса до полуводного, а при 220°C отмечается полное обезвоживание до ангидрита. В интервале температур от 380 до 420 происходит экзотермический процесс превращения CaSO₄, сопровождающийся перестройкой кристаллической решетки нерастворимой формы ангидрита в растворимую. При 1200°C образуется высокотемпературная форма ангидрита, что сопровождается эндотермической реакцией.

По другим данным на кривой ДТА двухводного гипсового камня фиксируются эффекты: - Эндотермические эффекты при температурах 100 - 125°C и 125 - 150°C, связанные со ступенчатой дегидратацией двухводного гипса до ангидрита; - Экзотермический эффект в области температур 220 - 360°C, обусловленный модификационными превращениями CaSO₄;

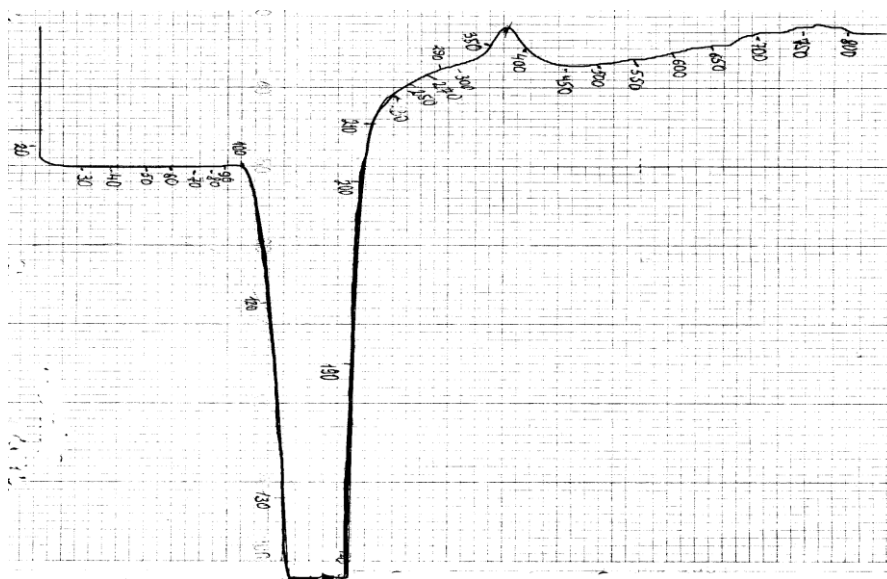


Рис. 8. Термограмма двухводного гипсового камня (дифференциально-термическая кривая)

**Федеральное агентство по образованию
Российской Федерации**

Томский политехнический университет

Химико-технологический факультет

Кафедра технологии силикатов

Отчет по лабораторным работам на тему:

«Технология гипсовых вяжущих»

Выполнил: Студент _____ (Ф.И.О.) _____

Группа _____

Принял: (Ф.И.О. преподавателя, должность)

ТОМСК – 2006

**Перечень используемой и рекомендуемой литературы по теме:
«Технология гипсовых вяжущих»**

1. Ю.М. Бутт и др. Химическая технология вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1980.
2. Т.В. Кузнецова и др. Физическая химия вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1989.
3. под ред. К.А. Зубарева. Справочник по производству гипса и гипсовых изделий. - М.: Изд.лит.по строительству, 1963.
4. Ю.М. Бутт и др. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. - М.: Стройиздат, 1973.
5. В.С. Горшков. Методы физико-химического анализа вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1981.
6. Я.И. Вихтер. Производство гипсовых вяжущих веществ. - М.: Стройиздат, 1974.
7. В.М. Колбасов и др. Технология вяжущих материалов. - М.: Стройиздат, 1987.
8. В.П. Балдин. Производство гипсовых вяжущих материалов. - М.: Высшая школа, 1988.
9. А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.Ф. Ферронская. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделий. - М.: Изд.лит.по строительству, 1971.
10. П.П. Будников, С.П. Зорин. Ангидритовый цемент. - М.: Промстройиздат, 1954.
11. Использование отхода производства фосфорных удобрений - фосфогипса в технологии портландцемента, автоклавного гипсового вяжущего и строительных изделий. - М.: Тезисы докладов к совещанию ВХО им. Д.И. Менделеева, 1974.

Методические указания Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по курсу «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов 4 курса ХТФ направления подготовки бакалавров 240100 (550800) «Химическая технология и биотехнология», курсу «Физико-химические основы технологии вяжущих и изделий на их основе» для студентов 5 курса специальности 240304 (250800) «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и для выполнения выпускных квалификационных работ.

Составитель: к.т.н., доцент кафедры технологии силикатов В.Н. Смиренская

Подписано к печати

Формат 60x84 / 16. Бумага писчая № 2.

Плоская печать. Усл.печ.л. Уч.изд. л.

Тираж 50 экз. Заказ . Цена свободная

ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18.07.94.

Ротап rint ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.