

УКРАЇНСЬКА ДЕРЖАВНА АКАДЕМІЯ
ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ

Кондращенко Олена Володимирівна

УДК 691.263.5 + 544.3

**ГПСОВІ БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ПІДВИЩЕНОЇ
МІЦНОСТІ І ВОДОСТІЙКОСТІ
(фізико-хімічні та енергетичні основи)**

Спеціальність 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків - 2004

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківській національній академії міського господарства (ХНАМГ) Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Пустовойтов Володимир Павлович,
Харківська національна академія міського господарства,
завідувач кафедри будівельної механіки

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Саницький Мирослав Андрійович,
національний університет „Львівська політехніка”,
завідувач кафедри будівельного виробництва;

доктор технічних наук, професор
Ольгінський Олександр Георгійович,
Харківський національний автомобільно-дорожній
університет,
професор кафедри будівництва та експлуатації
автомобільних шляхів;

доктор технічних наук, професор
Ілюха Микола Григорович,
Українська інженерно-педагогічна академія,
завідувач кафедри хімії та машин і апаратів хімічного
виробництва.

Провідна установа: Донбаська державна академія будівництва та архітектури,
кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та
автомобільних шляхів,
Міністерство освіти і науки України, м. Макіївка.

Захист відбудеться „_____” _____ 2004 р. о _____ годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 64.820.02 при Українській державній академії залізничного транспорту за
адресою 61050, м. Харків, майд. Фейєрбаха, 7.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Української державної академії
залізничного транспорту за адресою 61050, м. Харків, майд. Фейєрбаха, 7.

Автореферат розісланий „_____” _____ 2004 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Ватуля Г.Л.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Важливою задачею стратегії державної політики в промисловості будівельних матеріалів є забезпечення будівництва ефективними конкурентоздатними матеріалами різного функціонального призначення, підвищеної якості, експлуатаційної стійкості, з переважним використанням для їхнього виготовлення місцевої і техногенної сировини, що дозволить заощадити значні матеріальні й енергетичні ресурси.

До числа таких перспективних видів матеріалів відносяться гіпсові матеріали і такі, що містять гіпс. Їх виробництво на сьогоднішній день вимагає розширення діапазону використання і відновлення технологічних рішень на основі сучасних наукових досягнень. Науково-теоретична база технологічних процесів одержання і використання гіпсових в'язучих речовин і сульфатовмісних складів та бетонів уже не може повною мірою задовольняти вимогам ринку ні по кількості продукції, ні по забезпеченню економії матеріальних і енергетичних ресурсів.

Процеси дегідратації двоводного гіпсу при термічній обробці є основою для виробництва гіпсових в'язучих матеріалів, а тому дослідження термодинаміки і кінетики цих процесів має важливе науково-прикладне значення.

Дослідження закономірностей переносу маси і тепла, що мають місце при термічній обробці дисперсних матеріалів, до яких відноситься і природний двоводний гіпс, немислимі без використання останніх досягнень загальної теорії тепломасообміну, у тому числі й тепломасообмінних процесів, що мають місце при термічній обробці гіпсу у завислому стані в турбулентному потоці теплоносія.

Не менш важливим й актуальним у теоретичному плані є вивчення елементарних актів і енергетики процесів дегідратації двогідрату сульфату кальцію, а також термодинаміки і кінетики реакцій розчинення і гідролізу напівводного гіпсу і процесів кристалізації двогідрату. Розрахунки іонних і мембранних рівноваг у системі напівводний гіпс-вода дозволяють теоретично обґрунтувати шляхи керування процесами тужавлення і твердіння гіпсового каменю з одержанням виробів підвищеної міцності і водостійкості.

Таким чином, ефективність рішення виникаючих задач у першу чергу залежить від розуміння сутності фізико-хімічних процесів, як термічної обробки вихідного двогідрату сульфату кальцію, так і процесів гідратації напівгідрату, структуроутворення гіпсового каменю і супутніх їм колоїдно-хімічних явищ, що впливають на властивості гіпсового каменю.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася відповідно до координаційного плану науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України п.22 «Створення нових ефективних будівельних матеріалів, виробів і конструкцій на основі речовин органічного і неорганічного походження, технологій і устаткування для їхнього виробництва» і «Створення нових технологій, методів організації і механізації будівельних процесів».

Автор брала участь у виконанні наступних держбюджетних науково-дослідних тем відповідно до вищевказаного координаційного плану: «Теоретичні і прикладні дослідження зі створення ніздрюватих і звичайних гіпсобетонів підвищеної міцності» (державна реєстрація № 0100U003099) і «Енерго- і

ресурсозберігаючі технології і матеріали при будівництві й експлуатації огорожувальних конструкцій будинків» (державна реєстрація № 0101M001209).

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розробка наукових основ одержання гіпсових і гіпсовмісних будівельних матеріалів підвищеної міцності і водостійкості з урахуванням фізико-хімічних процесів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- науково обґрунтувати вибір найбільш ефективних способів термічної обробки двоводного гіпсу з точки зору підвищення економічності процесу випалу і поліпшення якості продукту випалу, а саме одержання переважно α -форми напівгідрату сульфату кальцію;

- дослідити термодинаміку і кінетику процесів дегідратації двоводного гіпсу, які є основою одержання гіпсових в'язучих речовин, з обґрунтуванням найбільш ефективних параметрів їх протікання;

- обґрунтувати способи регулювання процесів твердіння гіпсу з урахуванням термодинаміки і кінетики реакцій розчинення і гідролізу напівгідрату і кристалізації двогідрату сульфату кальцію;

- дослідити механізм процесів структуроутворення гіпсу з урахуванням ролі колоїдно-хімічних явищ в цих процесах з метою наукового обґрунтування вибору добавок, які зміцнюють структуру гіпсового каменю;

- дослідити причини виникнення об'ємних змін гіпсового каменю для наукового обґрунтування підбору складів безушадних будівельних матеріалів;

- обґрунтувати способи підвищення міцності і водостійкості гіпсового каменю з урахуванням колоїдно-хімічних явищ в системі $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$;

- розробити склади звичайних та ніздрюватих гіпсових матеріалів з підвищеними міцністю і водостійкістю;

- здійснити практичну реалізацію досліджень з впровадженням у виробництво.

Об'єкт дослідження – гіпсові будівельні матеріали.

Предмет дослідження – процеси одержання гіпсових будівельних матеріалів з урахуванням фізико-хімічних і енергетичних явищ.

Методи досліджень. Термодинамічний метод застосовували для визначення $\Delta G^\circ = f(T)$ і $P_{\text{H}_2\text{O}} = f(T)$ реакцій дегідратації і для розрахунків іонних рівноваг реакцій гідратації сульфатів кальцію. Електроповерхневі властивості визначали в електростатичному полі високої напруги і індикаторним методом визначення розподілу центрів адсорбції. Фізико-механічні властивості – методами визначення відповідно густини, теплопровідності, водостійкості, сорбційної вологи, міцності за стандартними методиками для звичайних і ніздрюватих будівельних матеріалів. Фазовий склад продуктів дегідратації і гідратації сульфатів кальцію оцінювали за допомогою диференційно-термічного і рентгенофазового аналізів та методом інфрачервоної спектроскопії. Кінетику процесу випалу гіпсу досліджували на дериватографі. Методи статистичних досліджень використовували для формування математичної моделі оптимізації складів гіпсових і гіпсовмісних пінобетонів.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в розробці наукових основ одержання гіпсових і гіпсовмісних будівельних матеріалів з підвищеною міцністю і водостійкістю з урахуванням фізико-хімічних процесів їх одержання, гідратації і структуроутворення, а саме:

- встановлено умовні структури сульфатів кальцію і виділено характерний для них структурний кістяк, що включає двомольну структуру CaSO_4 . Розраховано середні енергії зв'язків сульфатів кальцію і енергії їх кристалічних ґраток;

- отримано рівняння $\Delta G^\circ = f(T)$ і $P_{\text{H}_2\text{O}} = f(T)$ для реакцій дегідратації сульфатів кальцію, що дозволило виявити межі термодинамічної стійкості фаз у системах $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ і $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ у залежності від температури і тиску;

- розраховано константи швидкостей реакцій термічного розкладання двоводного гіпсу при його випалі в турбулентному потоці газоподібного теплоносія. Установлено, що ефективність такого способу випалу більш ніж на три порядки вища чим при випалу у варочних казанах;

- уточнено процентне співвідношення усіх видів іонів і молекул в поровому електроліті в залежності від рН в системах $\text{Ca}(\text{OH})_2^\circ - \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4^\circ - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3^\circ - \text{H}_2\text{O}$. Установлено, що основним видом часток в поровому електроліті розчиненого сульфату кальцію є асоційовані молекули $\text{CaSO}_4^{\circ}_{\text{aq}}$ дипольної структури (розрахункова рівноважна концентрація складає $6,3 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л), що внесло уточнення до уявлень про механізм процесів гідратації і формування структури твердіючого гіпсового каменю;

- розраховано константи рівноваги і константи швидкостей реакцій розчинення і гідролізу напівгідрату сульфату кальцію і кристалізації двогідрату. Установлено, що найповільнішим актом є процес кристалізації двогідрату;

- експериментально визначені знаки зарядів активних центрів напівгідрату і двогідрату сульфату кальцію. Установлено, що процес тужавлення гіпсового тіста обумовлено коагуляцією часток двогідрату і напівгідрату крізь їх протилежно заряджені активні центри;

- розраховані мембранні рівноваги для колоїдної системи гіпс-вода, яка структурується. Установлена величина і знак заряду мембранного потенціалу часток двогідрату сульфату кальцію, що дорівнює $E = + 0,67$ мВ;

- науково обґрунтовано способи підвищення міцності і водостійкості гіпсового каменю за рахунок застосування замість води замішування насиченого розчину напівводного гіпсу і уведення комплексної добавки, яка містить сульфат алюмінію, вапно і аеросил;

- науково обґрунтовано і розроблено склади і технологічні способи одержання звичайних і ніздрюватих гіпсобетонів підвищеної міцності і водостійкості, а також склади і способи одержання ніздрюватих бетонів на безгіпсовому цементі (БГЦ) з добавкою гіпсу у вигляді насиченого розчину.

Практичне значення одержаних результатів:

- розроблено технологічну схему термічної обробки двоводного гіпсу у турбулентному потоці газоподібного теплоносія, яка покладена в основу ескізного проекту установки для випалу гіпсу з реактором-конфузором для отримання переважно α -форми напівгідрату сульфату кальцію;

- розроблено склади гіпсового в'язучого підвищеної міцності і водостійкості;

- розроблено склади і технології одержання ніздрюватих гіпсобетонів, і випущено дослідну партію теплоізоляційних плит з шаром з піногіпсобетону на Куряжському ДБК;

- розроблено склади і технологія одержання пінобетону на безгіпсовому це-

менті з добавкою гіпсу у вигляді насиченого розчину, що введена на Павлоградському заводі «Буддеталь» і в територіальному центрі пінобетону (м. Белгород).

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи отримані здобувачем самостійно. Установлено умовні структури сульфатів кальцію і виділено характерний для них структурний кістяк, що включає двомольну структуру CaSO_4 . Виконано термодинамічні розрахунки рівнянь $\Delta G^\circ = f(T)$ і $P_{\text{H}_2\text{O}} = f(T)$ для реакцій дегідратації сульфатів кальцію, що дозволило виявити межі термодинамічної стійкості фаз у системах $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ і $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ у залежності від температури і тиску. Експериментально вивчена кінетика випалу двогідрату. Обґрунтовано вибір найбільш ефективних методів термічної обробки з виходом на випал гіпсу у турбулентному потоці газоподібного теплоносія з отриманням переважно α -форми напівгідрату сульфату кальцію. Експериментально визначено знаки зарядів активних центрів часток напівгідрату і двогідрату сульфату кальцію колоїдного ступеня дисперсності в електростатичному полі високої напруги і індикаторним методом РЦА. Розраховано іонні рівноваги для реакцій гідратації напівводного гіпсу. Досліджено термодинаміку і кінетику процесів розчинення і гідролізу напівгідрату і кристалізації двогідрату сульфату кальцію. Розраховано мембранні потенціали для колоїдних часток двоводного гіпсу. Узагальнено результати досліджень по взаємозв'язку між знаками заряду часток колоїдних розмірів, величиною дон-нанівського потенціалу й об'ємними змінами гіпсового каменю. Узагальнено фізико-хімічні явища, що лежать в основі підвищення водостійкості гіпсоцементних композицій. Розраховано вихідні термодинамічні константи таумаситу і виконані термодинамічні розрахунки по визначенню умов його утворення й стійкості у воді. Встановлено безпечні співвідношення в продуктах гідратації гіпсоцементних композицій між ГСА та гідросилікатами кальцію. Розроблено і введено складу звичайних і ніздрюватих гіпсобетонів підвищеної міцності і водостійкості і цементних ніздрюватих бетонів з добавками гіпсу у вигляді насиченого розчину.

Вірогідність наукових положень розроблених автором, а також вірогідність висновків і рекомендацій підтверджена результатами досліджень із застосуванням сучасних методів фізико-хімічного аналізу і високою збіжністю даних, отриманих у лабораторних умовах і при напівпромислових випробуваннях.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідались на Міжнародній конференції з технічної хімії (Харків, 1997 р.), науково-практичній ювілейній конференції (ПГУПС) «Пенобетони 3-го тисячелеття» (Санкт-Петербург, 1999 р.), Міжнародних нарадах з хімії та технології цементу (Москва, 1996, 2000 р.р.), Міжнародних семінарах по моделюванню і оптимізації композитів (Одеса, 2001-2003 р.р.), науково-практичних семінарах „Енергозберігаючі технології цементів та бетонів” (Харків, 2000, 2001 р.р.), 1-й Всеросійській конференції по проблемам бетону та залізобетону „Бетон на рубеже третього тисячелеття» (Москва, 2001 р.), Всеукраїнській науково-технічній конференції (Київ, 2002р.), 1-му Міжнародному науково-практичному семінарі „Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве» (Дніпропетровськ, 2003 р.), Міжнародному конгресі „Современные технологи в

промышленности строительных материалов и стройиндустрии”, (Белгород, 2003 р.), Міжнародній науково-практичній конференції „Наука, технология и производство силикатных материалов – настоящее и будущее” (Москва, 2003р.), на засіданнях міжкафедральних наукових семінарів Придніпровської академії будівництва та архітектури і Київського національного університету будівництва і архітектури (3, 10 лютого 2004 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 40 наукових статей (з них 24 статті в наукових фахових виданнях), отримано 5 патентів на винахід і 1 висновок на видачу патенту України.

Структура дисертації. Дисертація викладена на 296 сторінках і складається з вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел з 263 найменувань на 22 сторінках, містить 31 ілюстрацію по тексту, 12 ілюстрацій на 11 сторінках; 55 таблиць по тексту, 7 таблиць на 6 сторінках і додаток на 6 сторінках.

Дисертація являє собою узагальнені результати наукових досліджень, що отримані автором при виконанні НДР у Харківській національній академії міського господарства і Харківському державному технічному університеті будівництва й архітектури (на підставі договору про співпрацю).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** викладено актуальність поставлених задач, рішення яких багато в чому залежить від розуміння сутності фізико-хімічних процесів, що мають місце як при термічній обробці вихідного двогідрату, так і процесів гідратації напівгідрату, структуроутворення гіпсового каменю і супутніх їм колоїдно-хімічних явищ, що впливають на властивості гіпсового каменю і його експлуатаційну стійкість.

У **першому** розділі приведено літературний огляд і дається загальна характеристика гіпсових в'язучих речовин і виробів на їх основі, а також перспективи розвитку технології їх виробництва.

Будівельний гіпс є ефективним і прогресивним матеріалом, що дозволяє скорочувати терміни будівельних робіт і знижувати їх вартість. Гіпсові матеріали мають незаперечні переваги: порівняно рівномірна поширеність численних природних родовищ гіпсової сировини і можливість використання як сировинну базу техногенні відходи, порівняно невисокі капіталовкладення у виробництво гіпсових виробів і невисока їхня вартість, простота технології, висока гігієнічність і вогнестійкість, гарні акустичні і теплоізоляційні властивості, висока хімічна стійкість при впливі слабких розчинів кислот і лугів, високі технологічні властивості і т.д.

Гіпсові вироби є найбільш ефективним вогнестійким захистом у дерев'яному домобудівництві. При цегельних стінах використання оздоблювальних гіпсових листів дозволяє на 20 % підвищити їх теплозахисні властивості і зменшити товщину стін у цілому.

Дослідженням різних способів термічної обробки гіпсу займалися багато дослідників, у тому числі К.Андерсен, Е.Апельтауер, В.І.Бабушкін, П.П.Будніков зі співробітниками, О.В.Волженський зі співробітниками, П.Ф.Гордашевський,

К.Келлі, Э.А.Корольов, О.А.Кремнєв, І.О.Передерій, С.С.Печуро, І.М.Пієвський, А.В.Ромашов, Т.Суттард, М.А.Хозяїнов, Р.А.Чернишова і багато інших.

Перша спроба одержати високоміцний гіпс належить французам, що у 1926 році отримали патент на виробництво гіпсу шляхом обробки його паром високого тиску (0,8-1,0 МПа) в автоклаві. У 1933 р. американці В.Рендел і М.Дейли одержали патент на «палений гіпс» великої міцності. У 1933-34 р.р. такі спроби були початі в СРСР О.В.Волженським зі співробітниками, а в 1937 р. І.О.Передерій запатентував спосіб одержання високоміцного гіпсу (ГП). Відомі й інші способи одержання високоміцного гіпсу із забезпеченням вмісту α -форми напівгідрату сульфату кальцію в продукті випалу (П.П Будніков, П.І Боженів, Б.Г Скрамтаєв та інші).

Основним же способом одержання будівельного гіпсу дотепер є варіння двоводного гіпсу в гіпсоварочних казанах при температурі 110-160 °С і атмосферному тиску. При цьому відбувається швидке розкладання двогідрату з виділенням пароподібної води, що сприяє диспергації напівгідрату, що утвориться (т.зв. β -форма напівгідрату). Отриманий порошок вимагає великої кількості води замішування, що приводить до одержання гіпсового каменю зниженої міцності і водостійкості. Незважаючи на невисокі фізико-технічні показники будівельного гіпсу, попит на нього увесь час зростає, а підвищення показників цих властивостей вимагає більш глибоких фізико-хімічних досліджень процесів його зневоднювання.

Не менш важливою й актуальною науковою задачею на сьогоднішній день є і розробка теорії твердіння і структуроутворення гіпсового каменю. По теорії твердіння мінеральних в'язучих речовин, включаючи і гіпсові в'язучі, існують численні огляди і роботи. У даній роботі, з метою конкретизації постановки питання, зупинимося лише на основних узагальненнях найважливіших сучасних робіт, не розглянутих раніше.

Аналіз показав, що процес твердіння мінеральних в'язучих речовин складається з двох взаємно ув'язаних у часі процесів: утворення гідратних продуктів у вигляді нових фаз і формування структури штучного каменю. Великий внесок у розробку теорії твердіння гіпсових в'язучих речовин внесли: О.П.Андрієва, В.В.Баб-ков, О.О.Байков, В.І.Бабушкін, Д.Бенстед, П.П.Будніков, Ю.М.Бутт, І.П.Виродов, О.В.Волженський, В.В.Капранов, М.Ле-Шательє, Ф.Лохер, В.Михаеліс, О.П.Мчед-лов-Петросян, О.Ф.Полак, А.М.Плугін, В.Б.Ратінов, П.О.Рєбіндер, М.А.Саницький, О.Е.Сегалова, М.М.Сичев, Х.Тейлор, А.В.Ферронська, Й.Штарк та інші.

Найбільш глибокий розгляд теорії процесів, що протікають при твердінні і формуванні структури гіпсового каменю, представлено в роботах О.Ф.Полака і його учнів. Відповідно до сучасних уявлень, прояв в'язучих властивостей у системі напівгідрат сульфату кальцію - вода пов'язано зі здатністю гіпсового в'язучого розчинятися у воді і забезпечувати перенасичення стосовно гідратних продуктів, після чого починається стадія викристалізування гідратної фази.

У принципі, вище сказане пояснюється термодинамічною нестійкістю системи напівводний гіпс – вода, що засвідчено в роботах В.І.Бабушкіна. При цьому передбачається обов'язкове протікання процесу розчинення вихідної фази напівгідрату, результатом чого є виникнення перенасичення стосовно гідратних

новоутворень, причому зародки гідратних фаз можуть утворюватися як на поверхні вихідної в'яжучої речовини, так і в об'ємі розчину. Процес твердіння і формування структури каменю представляється по О.Ф.Полаку і В.В.Бабкову у вигляді деяких послідовних процесів, що накладаються один на одний в часі як на поверхні вихідного напівгідрату, так і в розчині з наступною міжчастинною взаємодією часток двогідрату між собою й утворенням, спочатку коагуляційної структури з наступним її переходом у кристалізаційну з одночасним збільшенням числа міжчастинних контактів і формуванням міцного гіпсового каменю.

Оскільки в опублікованих матеріалах недостатньо повно освітлений вплив колоїдно-хімічних явищ на об'ємні зміни в системі напівводний гіпс – вода, то цьому питанню в роботі приділена більша увага, особливо – розробці теорії механізму прояву осмосу в цих процесах. Разом з тим, неясність у зазначених питаннях не знизила інтерес сучасних вчених до проведення подальших досліджень по з'ясуванню механізму формування структури гіпсового каменю і пошуку способів поліпшення експлуатаційних властивостей отверділого каменю. Для поліпшення властивостей гіпсової суміші і відформованих виробів на її основі і з метою уповільнення терміну тужавлення гіпсових в'яжучих можна вводити у вихідну суміш поверхнево-активні речовини і регулювати швидкість утворення кристалів при гідратації гіпсу.

Аналіз показує, що на сьогоднішній день ще немає повної ясності про те, які види часток, іонів і молекул утворюються при розчиненні як вихідного напівгідрату, так і двогідрату, що утвориться при кризьрозчинному або топохімічному процесах. Не з'ясована роль процесів гідролізу, що вимагає додаткових досліджень з розрахунків іонних рівноваг реакцій у даних системах і обґрунтуванні вибору ефективних і дешевих видів хімічних добавок. З урахуванням видів часток, що беруть участь в елементарних актах процесу твердіння, необхідно було уточнити кінетику їхнього протікання і виявити найбільш повільні з них, щоб, по можливості, науково обґрунтувати спосіб керування ними.

Аналіз опублікованих робіт показав, що найбільш ефективним методом підвищення водостійкості гіпсового каменю і гіпсобетону є використання гіпсоцементних композицій, що вже знайшли застосування у виробництві великогабаритних виробів у вигляді санітарно-технічних кабін, панелей, блоків, експлуатованих, як усередині приміщень, так і в зовнішніх конструкціях. Рішення задачі по істотному підвищенню водостійкості гіпсового каменю повинне базуватися на вивченні реакцій за участю алюмосульфокремнеземовмісних компонентів з виключенням вмісту в продуктах гідратації водостійкого гіпсу таумаситової фази.

Приоритетним напрямком використання гіпсових в'яжучих підвищеної міцності і водостійкості є одержання на їх основі ніздрюватих будівельних матеріалів, що дозволить поліпшити тепло- і звукоізоляційні властивості гіпсового каменю.

На основі проведеного аналітичного огляду літератури були сформульовані мета і задачі досліджень по одержанню гіпсових будівельних матеріалів підвищеної міцності і водостійкості з урахуванням фізико-хімічних процесів.

У розділі 2 дано опис застосованих матеріалів і методів досліджень. Для випалу гіпсу як вихідну сировину використовували природний гіпсовий камінь Артемівського родовища зі вмістом $\text{CaO} = 32,56\%$, $\text{SO}_3 = 45,61\%$, $\text{H}_2\text{O} = 20,13\%$. Для досліджень процесів гідратації, структуроутворення і виготовлення піно- і газогіпсобетонів використовувався будівельний гіпс марок Г-3, Г-5 середнього і тонкого помелу (ДСТУ Б В.2.7-82-99) Артемівського гіпсового комбінату. Для виготовлення цементних пінобетонів використовували безгіпсовий цемент (БГЦ) М400 зі вмістом (в усередненому складі) $\text{C}_3\text{S} = 65,8\%$, $\text{C}_2\text{S} = 14,8\%$, $\text{C}_3\text{A} = 6,5\%$, $\text{C}_4\text{AF} = 12,9\%$, виготовленого з клінкеру Балцем комбінату (м. Балаклія Харківської обл.).

Як газоутворювачі використовувалися сульфат алюмінію або сірчана кислота, а як піноутворювач – СДО (смола деревна омилена) (ТУ 13-02810778-93).

Як заповнювач для пінобетону на безгіпсовому цементі використовувався пісок Безлюдівського кар'єру (м. Харків) із $M_k = 1,0-1,25$, як наповнювач - случений перлітовий пісок з насипною густиною $75-250 \text{ кг/м}^3$ і коефіцієнтом теплопровідності $- 0,041-0,07 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ і шлам-відхід виробництва концерну «Стірол».

У роботі були застосовані термодинамічні методи розрахунків рівнянь $\Delta G^\circ = f(T)$ і $P_{\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}} = f(T)$ по методиках, викладених у монографії В.І.Бабушкіна, Г.М.Матвєєва й О.П.Мчедлова-Петросяна («Термодинамика силикатов».- М.: Стройиздат, 1986). Розрахунок константи швидкості протікання реакції розкладання двогідрату сульфату кальцію (по режиму варочних казанів) здійснювали, виходячи з даних по зменшенню ваги вихідного двогідрату на дериватографі, константи швидкостей реакцій розчинення, гідролізу і кристалізації розраховували по зміні концентрації іонів водню (рН) і іонів кальцію, а сумарний процес – по зміні контракції.

Електроповерхневі властивості і знаки зарядів часток двогідрату і напівгідрату вивчалися на порошках в електростатичному полі високої напруги (до 12 кВ) і індикаторним методом визначення розподілу центрів адсорбції (РЦА) на поверхні часток вивчаємого матеріалу.

Фізико-хімічні дослідження складу продуктів випалу гіпсового каменю і продуктів гідратації гіпсу підвищеної міцності і водостійкості проводили за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії (спектрофотометр ІКС-29), рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-1,5) і диференціально-термічного аналізу (Q-дерива-тограф системи Паулік).

Водостійкість гіпсового каменю визначалася за коефіцієнтом розм'якшення. Теплопровідність визначалася на приладі ІТСМ-1 у температурному діапазоні від 233 до 313 К, відповідно ДСТУ Б В.2.7-38-95, а сорбційне зволоження – за методикою відповідно ГОСТ 12852-77.

Усі види фізико-механічних випробувань проводилися по методиках відповідно до вимог державних стандартів: гіпс будівельний – ГОСТ 23789-79; ніздрюваті бетони – ДСТУ Б В.2.7-45-96.

Методи статистичних досліджень використовували для формування математичної моделі оптимізації складів гіпсових і таких, що містять гіпс пінобетонів. Для оптимізації складу піногіпсобетону використовували

двофакторний композиційний 3-х рівневий план, а для цементного пінобетону з добавкою гіпсу у вигляді насиченого розчину планування експерименту проводили з використанням ортогонального плану повного факторного експерименту 2³.

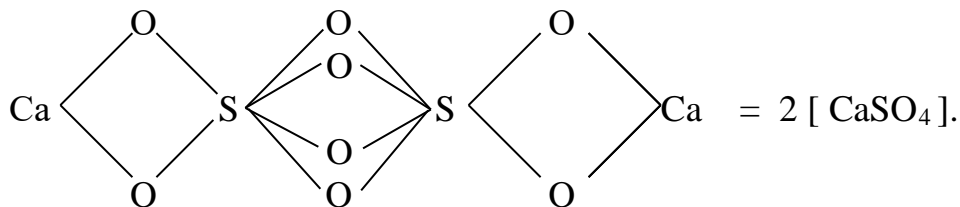
У розділі 3 приведені результати термодинамічних і теплофізичних досліджень процесів одержання гіпсових будівельних матеріалів.

Процеси дегідратації двоводного гіпсу при його термічній обробці до напівводного і безводного є основою виробництва гіпсових в'язучих речовин і мають велике науково-прикладне значення. У системі $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ відомо 6 стабільних модифікацій сульфату кальцію: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; $\beta - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; дві форми розчинного ангідриту – $\alpha - \text{CaSO}_4$ і $\beta - \text{CaSO}_4$ та нерозчинний ангідрит – CaSO_4 (аналогічний природному ангідриту). Форми розчинного ангідриту в роботі не розглядалися.

В даний час особлива увага приділяється створенню нових ефективних технологій одержання гіпсових в'язучих речовин, у тому числі і технології випалу сульфату кальцію у завислому стані.

Для ефективного керування процесами випалу гіпсу важливо знати енергетику елементарних процесів дегідратації вихідного двогідрату з урахуванням перебудови структури, як вихідної речовини, так і продуктів: напівгідратів і ангідриту.

При аналізі проєкцій структур сульфатів кальцію, були встановлені такі умовні структури: 4-х мольна - двогідрату; 4-х мольна - напівгідрату і 2-х мольна ангідриту, у яких основним структурним кістяком є структурний радикал 2 $[\text{CaSO}_4]$, який має 4 зв'язки Ca – O і 12 зв'язків S – O:



Розрахунок величин середніх енергій зв'язків проводився за методом Коттрелла, результати розрахунків приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати розрахунків середніх енергій зв'язків

Види зв'язків	Величини середніх енергій зв'язків, кДж/моль			
	двогідрат	напівгідрат	ангідрит	вода
$\epsilon_{\text{Ca-O}}$	635,1	635,1	635,1	-
$\epsilon_{\text{S-O}}$	237,2	237,2	237,2	-
$\epsilon_{\text{O-H}}$	466,1	466,1	-	466,1
$\epsilon_{\text{O...H}}$	7,03	1,21	-	-

Як видно з табл. 1, величини середніх енергій зв'язків O-H та O...H – груп води в сульфатах кальцію є незначними, проте можна відзначити, що в двогідраті

величина $\epsilon_{0...n}$ майже в 6 разів більша в порівнянні з такою у напівгідраті. Це є підтвердженням більш легкої видалюємості води з його структури, і варто підкреслити, що зневоднювання кристалів двогідрату приводить до перекручування його ґрат, збільшуючи кількість дислокацій.

З викладеного стає ясним, яку велику роль в аналізі явищ, що обумовлюють фазові переходи в системі $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, грають зміни енергії зв'язків атомів у кристалах сульфатів кальцію. Не менш важливою складовою такого аналізу є урахування енергетики самих кристалів, тому що величина енергії кристалічних ґрат дає уяву про їх міцність. Розрахунок енергії кристалічних ґрат здійснювався за формулою Ферсмана:

$$U_{\text{к.р.}} = - \Delta H^{\circ}_{\text{КА}} + \Delta H^{\circ}_{\text{К}} + \Delta H^{\circ}_{\text{А}}, \quad (1)$$

де: $U_{\text{к.р}}$ - енергія кристалічної ґратки;

$\Delta H^{\circ}_{\text{КА}}$ - теплота утворення з елементів кристалу КА;

$\Delta H^{\circ}_{\text{К}}$ - теплота утворення газоподібного катіону даної солі;

$\Delta H^{\circ}_{\text{А}}$ - теплота утворення газоподібного аніону даної солі.

Вихідні дані та результати розрахунків приведені в табл.2.

Таблиця 2

Вихідні дані та результати розрахунків $U_{\text{к.р}}$ сульфатів кальцію

Вид кристалу	$\Delta H^{\circ}_{298\text{кр.}}$ кДж/моль	$\Delta H^{\circ}_{\text{К(газ)}}$, кДж/моль	$\Delta H^{\circ}_{\text{А(газ)}}$, кДж/моль	$U_{\text{к.р}}$, кДж/моль
CaSO_4 (нерозчин.) _{кр}	- 1433,6	+ 1894,9	- 745,3	2583,3
α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ _{кр}	- 1577,8	+ 1674,7	- 745,3	2507,9
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ _{кр}	- 2023,9	+ 1050,9	- 745,3	2327,9

Як видно з табл. 2, найбільшу енергетичну міцність має нерозчинний ангідрит (2583,3 кДж/моль), оскільки в ньому іони Ca^{2+} і SO_4^{2-} найбільш щільно упаковані. У напівгідраті α - форми 0,5 молекули води в катіоні $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}^{2+}$ трохи розпушують ґрати, тому значення $U_{\text{к.р}}$ знижується до 2507,9 кДж/моль і, тим більше, у двоводному гіпсі два молі води в комплексному катіоні $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ ще більш знижують енергетичну міцність двогідрату, доводячи її до значення 2327,9 кДж/моль.

Викладене вище показує, що для керування процесом одержання високоміцного гіпсу досить важливим є дотримання необхідних термодинамічних параметрів реакцій зневоднювання двогідрату й у першу чергу точне знання температур переходу двогідрату в напівгідрат з урахуванням парціального тиску газоподібної води. Реакції розкладання водомістких з'єднань при нагріванні відносяться до реакцій за участю газоподібного середовища. Методика термодинамічних розрахунків подібних систем загально відома і включає спочатку розрахунок рівнянь $\Delta G^{\circ} = f(T)$, а потім для заданих температур – розрахунок рівноважних значень парціальних тисків газу.

Були розглянуті наступні види реакцій:

1. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} = \alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5 \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
2. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} = \beta - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5 \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$
3. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} = \alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5 \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$
4. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} = \beta - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5 \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$
5. $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$

Результати розрахунків приведені в табл. 3 і табл. 4 та на рис. 1.

Таблиця 3

Значення ΔG^0 при різних температурах для реакцій 1 - 5

№ реакцій	Значення ΔG^0 , кДж/моль при температурах, К											
	298	329	345	368	373	378	381	400	408	420	423	473
1	4,8	4,2	2,9	1,97	1,8	1,6	1,47	0,75	0,46	0,00	0,08	1,76
2	4,2	3,7	3,5	2,3	2,01	1,72	1,55	0,46	0,00	- 0,75	- 0,36	- 4,1
3	17,5	10,7	7,2	2,3	1,2	0,00	- 0,54	- 4,61	- 6,3	- 8,9	- 9,5	- 20,1
4	18,5	11,6	8,1	3,01	1,9	0,75	0,00	- 3,98	- 5,74	- 8,4	- 9,0	- 19,8
5	8,5	4,8	3,1	0,54	0,0	- 0,6	- 0,88	- 2,93	- 3,81	- 5,02	- 5,32	- 10,4

Таблиця 4

Значення $P_{\text{H}_2 \text{Огаз}}$ при різних температурах для реакцій 3 - 5

№ реакцій	Значення $P_{\text{H}_2 \text{Огаз}}$, МПа при температурах, К											
	298	329	345	368	373	378	381	400	408	420	423	473
3	0,003	0,014	0,028	0,069	0,083	0,099	0,109	0,1998	0,254	0,356	0,386	1,2797
4	0,002	0,012	0,024	0,061	0,073	0,088	0,098	0,1824	0,233	0,331	0,3598	1,242
5	0,018	0,041	0,058	0,091	0,1	0,109	0,115	0,155	0,174	0,205	0,213	0,375

Рис. 1. Залежність ΔG^0 і $P_{\text{H}_2 \text{Огаз}}$ від температури для реакцій 1 – 5

Встановлено, що реакція (1) до температури 373 К термодинамічно неможлива ($\Delta G^{\circ}_{373} = + 1,8$ кДж/моль), а при температурі більш 413 К стає можливою, за умови, що виділення води зберігається в рідкому стані, що відповідає тиску водяної пари $> 0,194$ МПа (по реакції 5). Саме при цих умовах і повинний проводитися процес одержання α – форми напівводного сульфату кальцію в автоклавах.

Реакція (2) до температури 413 К - термодинамічно неможлива, а при температурі вище 413 К β - напівгідрат якщо й утвориться, то відразу перетворюється в α - форму, оскільки вода при цьому знаходиться в рідкому стані і стійкою формою напівгідрату сульфату кальцію є α - форма.

Аналіз реакцій (3) і (4), що йдуть з утворенням газоподібної води, показує, що до температури 373 К їх протікання неможливе ні термодинамічно, ні кінетично. При температурі більш 373 К, з появою газоподібної води, вони кінетично стали б можливі, тому що теоретично газоподібна вода могла б утворюватися. Згідно ж розрахунковими даними, реакція (3), з утворенням α -форми, стає термодинамічно можливою при температурі вище 378,2 К, а реакція (4), з утворенням β -напівгідрату - при температурі вище 381,2 К, причому протікання обох реакцій забезпечується, якщо в зоні реакції тиск води у вигляді пари досягає 0,13 МПа, що відповідає температурі 387 К. Що стосується β - напівгідрату, то його утворення стає можливим при температурі 381,2 К ($P_{H_2O} = 0,1$ МПа), хоча слід зазначити, що термодинамічно його утворення має меншу перевагу, ніж α - напівгідрату.

При температурі 400 К парціальний тиск газоподібної води, що утвориться при кипінні рідкої води ($P_{H_2O} = 0,24$ МПа), стає менше, ніж P_{H_2O} α - напівгідрату ($P_{H_2O} = 0,25$ МПа) і цей процес міг би стати основним для одержання високоміцного гіпсу. Але, очевидно, починаючи з 378 - 379 К, зріст зародків α - напівгідрату різко сповільнюється в зв'язку з кінетичними факторами, через недолік краплинно-рідкої води в системі, а потім і зовсім припиняється, і вони залишаються в тонкодисперсному стані, що називають β - напівгідратом.

Дослідження кінетики процесу дегідратації проводили на дериватографі по швидкості втрати ваги двогідрату (при атмосферному тиску). Для розрахунку константи швидкості реакції дегідратації запропоновано кілька моделей, у тому числі і модель, що зв'язує утворення зародків нової фази зі ступенем завершеності реакції. Процес дегідратації двоводного гіпсу може бути описаний рівнянням Єрофєєва :

$$-\ln(1-\alpha) = (kt)^n \quad (2)$$

де: α – ступінь завершеності реакції;

k – константа швидкості реакції;

n - показник ступеня, рівний $(r + i)$,

де: i - число кристалографічних напрямків переважного росту кристалів напівгідрату ($i = 1$);

r - число молекул, необхідних для утворення постійно зростаючого зародка напівгідрату ($r = 4$).

Результати експерименту приведені в табл. 5.

Результати розрахунків константи швидкості реакції дегідратації двоводного гіпсу при його випалі у завислому стані

Температурний інтервал, К	Ступінь завершеності реакції, α	Час експозиції (τ), с	Константа швидкості реакції, k
473– 573	0,6	0,13	$3,9 \cdot 10^{+3}$
473– 573	1,0	0,26	$3,5 \cdot 10^{+3}$

З даних табл. 5 видно, що процес повного перетворення двогідрату, при його випалі у завислому стані, протікає усього за 0,26 с замість 1 години, як у варочних казанах, тобто більш, ніж на три порядки швидкіше. Аналіз величин констант швидкостей реакцій дегідратації по обох режимах говорить про задовільну збіжність величин цих констант по кожнім режимі, що надає право вважати рівняння Ерофєєва цілком придатним для опису цих процесів.

Для випалу двоводного гіпсу у турбулентному потоці теплоносія з одержанням β -форми напівводного гіпсу була розроблена установка і отримано патент України. Для того, щоб при випалі гіпсу у турбулентному потоці газоподібного теплоносія одержати α - форму напівгідрату сульфату кальцію, потрібно забезпечити перепад тиску і можливість регулювати температуру в реакторі таким чином, щоб вода видалялась у рідкому стані, як це доведено нашими термодинамічними розрахунками (див. табл. 4 і рис. 1). Аналіз конструкційних параметрів реактору дозволив запропонувати його форму у вигляді усіченого конусу (конфузору) і оформити заявку на винахід, матеріали якої було покладено в основу ескізного проекту на одержання напівгідрату сульфату кальцію переважно α -форми.

У розділі 4 були розглянуті результати термодинамічних і кінетичних досліджень реакцій гідратації напівводного гіпсу.

Для аналізу механізму реакцій напівгідрату сульфату кальцію з водою необхідно було детально розглянути області його існування в розчині і визначити параметри цих рівноважних фаз у чистій воді. Границі й умови існування фаз у водному розчині в нормальних умовах ми визначили шляхом термодинамічного розрахунку іонних і фазових рівноваг, допускаючи можливість досягнення рівноважного стану в кожній реакції. Після встановлення рівноважного стану стало можливим більш виразно розраховувати константи швидкостей реакції по кожній із зазначених стадій.

Аналіз показав, що в системі β -CaSO₄·0,5H₂O - H₂O в залежності від рН можуть знаходитися у певних комбінаціях такі види часток: β - CaSO₄·0,5H₂O_{кр}, H₂O_ж, H⁺_{aq}, OH⁻_{aq}, Ca(OH)⁺_{aq}, Ca²⁺_{aq}, HSO₄⁻_{aq}, SO₄²⁻_{aq}, CaSO₄⁰_{aq}.

Було розглянуто процес гідратації по стадіях: розчинення, гідроліз і кристалізація з урахуванням наявності в розчині недисоційованих комплексів у вигляді молекул CaSO₄⁰_{aq}.

Можливі схеми поетапних реакцій гідратації β -напівгідрату та значення ΔG_{298}° і K_p приведені в табл.6.

Таблиця 6

Рівняння можливих реакцій розчинення і гідролізу

№ п/п	Рівняння реакцій	ΔG_{298}° , кДж/моль	K_p
1	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{CaSO}_4^0_{\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	+ 6,85	$6,3 \cdot 10^{-2}$
2	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	+ 20,72	$0,24 \cdot 10^{-3}$
3	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	+ 93,74	$0,39 \cdot 10^{-15}$
4	$\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}}$	+ 86,88	$0,62 \cdot 10^{-15}$
5	$\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	+ 72,98	$6,03 \cdot 10^{-12}$

Аналіз табл. 6 показує, що первинною і найбільш переважною реакцією процесу розчинення є реакція (1) з утворенням асоційованих молекул $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$.

Результати розрахунків рівноважних значень концентрацій часток, які знаходяться у розчині в процесі гідратації, і рівноважних значень рН приведено в табл.7.

Таблиця 7

Результати розрахунків рівноважних концентрацій реакцій розчинення і гідролізу

№ реакції	Рівноважні активні концентрації іонів і молекул, г-іон/л і г-моль/л						Рівноважні значення рН	
	[$\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$]		[$\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$]		[$\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}}$]		розрах.	експ.
	розрах.	експ.	розрах.	експ.	розрах.	експ.		
1	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$5,44 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-	-	-
2	-	-	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$5,44 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-
3	-	-	-	-	$0,34 \cdot 10^{-5}$	-	5,47	5,44
4	$6,29 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	$0,34 \cdot 10^{-5}$	-	5,47	5,44
5	-	-	$0,34 \cdot 10^{-5}$	-	0,0	-	8,5	-

Оскільки при замішуванні напівгідрату з водою його удавана розчинність за експериментальними даними дорівнює 7,4 г CaSO_4 /л або $5,44 \cdot 10^{-2}$ г-моля CaSO_4 /л, то її порівняння з рівноважною концентрацією розчинення - $6,3 \cdot 10^{-2}$ г-моля CaSO_4 /л показує, що при розчиненні напівгідрату в реальних умовах рівновага не досягається. Це відбувається тому, що вже при значенні концентрації $5,44 \cdot 10^{-2}$ г-моля CaSO_4 /л забезпечується достатнє перенасичення стосовно двогідрату і починається відведення з розчину молекул $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$ з утворенням $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$. Варто мати на увазі, що одночасно з досягненням рівноважних концентрацій часток $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$ у розчині почнеться процес їхнього гідролізу, з підкисленням порового електроліту, оскільки CaSO_4 є сіллю сильної кислоти (H_2SO_4) і середньої сили основи ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Роз-рахунки показали, що для реакції гідролізу: $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} + \text{H}^+_{\text{aq}}$ розрахункове рівноважне значення рН дорівнює 5,47, що майже точно збігається з експериментальним значенням, яке дорівнює 5,44. Оскільки іон $\text{Ca}(\text{OH})^+$ при значенні рН = 5,47 знаходиться в полі стійкості іона $\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$, то далі були

розраховані рівно-важні концентрації цього переходу: $\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}} = \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + \text{OH}^-_{\text{aq}}$. Рівноважне значення рН склало 8,5, а усереднене значення - рН дорівнює 7,0.

Аналіз приведених даних говорить, що в поровому електроліті при розчиненні і гідролізі β - напівгідрату основна частка маси належить молекулам $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$ і дорівнює $6,3 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л, що дотепер ніким не відзначалося. Термодинамічні властивості цієї молекули і будуть визначати кристалізацію двогідрату. Розрахунки показали, що при вихідному значенні $C_{\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}} = 6,3 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л на утворення молекули двогідрату $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ іде $4,6 \cdot 10^{-2}$ г-моль $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$ /л і в розчині в рівновазі з $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ залишається $1,66 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л, що дуже близько до відомого експериментального значення розчинності двогідрату $1,51 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л. З огляду на те, що основним видом часток у розчині напівгідрату і двогідрату є молекули $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$, а не іони $\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$ і $\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}}$, нами було запропоновано замішувати напівводний гіпс не чистою водою, а насиченим розчином двогідрату, або ще краще напівгідрату, що сповільнює процес тужавлення на 15 % і прискорює набір міцності на 40 %.

Таким чином, стадія розчинення β - напівгідрату проходить переважно за кризьрозчинним механізмом з утворенням у розчині в основному асоційованих молекул $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$ у кількості $\approx 99,99$ %. Потім настає стадія гідролізу $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$, з утворенням комплексного іона $\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}}$, іонів $\text{SO}_4^{2-}_{\text{aq}}$ і H^+_{aq} і підкисленням розчину до значення рН = 5,47. Потім йде перетворення іонів $\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}}$ у їхню стійку форму - $\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$ і зв'язування вже вільного іона OH^-_{aq} іоном H^+_{aq} з утворенням води, що супроводжується нейтралізацією порового електроліту (рН = 7).

Були також виконані розрахунки констант швидкості розчинення, гідролізу β - напівгідрату і кристалізації двогідрату сульфату кальцію.

Розрахунок констант швидкості розчинення здійснювався за формулою:

$$K = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \cdot \lg \frac{C_s - C_1}{C_s - C_2},$$

виходячи з даних по ступеню гідратації у часі. Розрахунок

константи швидкості гідролізу проводили по зміні величини рН у часі по формулі: $K = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{C_s}{C_s - C_x}$. Розрахунок константи швидкості кристалізації

здійснювався по зміні концентрації $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$ у поровому електроліті, в процесі випадання дво-гідрату з розчину, за формулою: $K = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{C_s}{C_s - C_x}$. У результаті

проведених розрахунків встановлено, що $K_{\text{сер.}}$ реакції розчинення дорівнює 0,195, $K_{\text{сер.}}$ реакції гідролізу дорівнює 2,504, а $K_{\text{сер.крисст.}}$ - 0,04. Розрахунок величини константи сумарної швидкості процесу гідратації, що включає всі проміжні стадії,

здійснювався по швидкості зміни контракції в часі по формулі: $K = - \frac{\lg(1 - \alpha)}{t^{3/2}}$ і дав

величину $K_{\text{сер.}} \sim 2,1 \cdot 10^{-3}$. Розрахунок за тією ж формулою значення константи сумарної швидкості гідратації для α - і β - форми напівгідрату сульфату кальцію показав, що її величина для α -форми в два рази нижче, ніж для β - форми, а середнє значення константи швидкості розчинення двогідрату сульфату кальцію виявилось в 2,5 рази нижче, ніж для напівгідрату.

У 5-му розділі розглянуті закономірності процесів структуроутворення і формування початкової і кінцевої міцності гіпсового каменю і механізм його об'ємних змін. Структуроутворення, що має місце при гідратаційному твердінні гіпсових в'язучих речовин, являє собою процес динамічного розвитку полідисперсної системи. Уявлення про це ґрунтуються на еволюції геометричної структури, обумовленої фазовими перетвореннями, об'ємними змінами і зрощенням окремих часток і флокул поризованої гідратної суміші. При цьому процес структуроутворення включає наступні стадії, які накладаються одна на одну: виникнення зародків гідратної фази; ріст кристалів гідрату; виникнення кристалізаційних контактів; утворення просторової коагуляційної, а потім кристалізаційної структури.

Важко уявити собі утворення відразу добре сформованих кристаликів. Першим, досить ймовірним актом, буде агрегування зародків з рівноімовірним у всіх напрямках утворенням часток, що мають кулясту форму й аморфну структуру з розмірами часток від 1,5 до 15 нм. У зв'язку з викладеним неважко припустити, що з пересиченого гомогенного розчину сульфату кальцію, за рахунок флуктуальної щільності і концентрації, спочатку утворяться пухкі ультрадисперсні частки.

Прояв молекулярних і електростатичних валентних сил пов'язано з наявністю на поверхні часток напівгідрату і двогідрату електричних зарядів на різного роду активних центрах. В даний час уже не викликає сумнівів факт, що в основі утворення багаторівневих структур твердіння в'язучих речовин лежать колоїдно-хімічні явища, прояв яких обумовлений їх взаємодією з водою з утворенням гідратних фаз, зародки яких, у процесі свого росту обов'язково проходять стадію колоїдного ступеня дисперсності (1-100 нм), і урахування яких дозволяє вирішувати багато важливих питань керування цими складними процесами. Утворення гідратних часток колоїдного ступеня дисперсності в системах в'язуче - вода, як уже вказувалося вище, є наслідком або розчинення вихідного в'язучого, або кристалізації і перекристалізації гідратів з пересиченого порового електроліту, що повною мірою обумовлює і катіонно-аніонний склад рідкої фази. Нескомпенсовані електричні заряди активних центрів гідратних часток у нанометровому діапазоні їхніх розмірів створюють систему локалізованих станів. З огляду на велику практичну важливість знання кількісних значень центрів адсорбції і знаків їх заряду, нами були виконані експериментальні дослідження з визначення таких для β - напівводного і двоводного гіпсу за допомогою індикаторного методу (РЦА). Було встановлено, що для напівводного і двоводного гіпсу переважними центрами є кислі і помірно-кислі активні центри (знак +), але присутні і основні та помірно-основні центри, які мають негативний заряд (знак -). Ці дані були підтверджені і при дослідженні порошків дво- і напівгідрату в електростатичному полі високої напруги. Отримані результати дали підставу зробити висновок, що процес тужавлення в гіпсовому тісті обумовлено коагуляцією часток двогідрату та напівгідрату крізь їх різнойменнозаряджені активні центри.

При розгляді механізму процесу структуроутворення в системах в'язуче – вода в порядку збільшення ступеня дисперсності можна оперувати утворенням наступних видів дисперсних часток: зародків новоутворів нової фази, потім гелю, що представляє із себе первинну кластерну аморфну структуру і кристалічний каркас із

кристалогідратів. Міцність структури гіпсового каменю визначається насамперед кількістю і типом кристалічних зростків, що залежать від ступеня пересичення, а також ступеня гідратації. Тому для керування процесами структуроутворення і росту міцності необхідно у воду замішування вводити добавки, що регулюють швидкість розчинення і кристалізації новоутворів і – наповнювачі, що мають знаки зарядів поверхні протилежні таким продуктів гідратації.

У розділі 6 розглянуто механізм об'ємних змін в тверднучому гіпсовому камені. Невід'ємною властивістю мінеральних в'язучих речовин, у тому числі і гіпсу, є їх об'ємні зміни при твердінні і використанні. На цей час встановлено, що основними реакціями у в'язучих системах, внаслідок протікання яких виникають об'ємні зміни структури, є реакції гідратації CaO, MgO, напівводного гіпсу і реакції утворення комплексних солей типу гідросульфоалюмінатів кальцію і їм подібних сполук.

Більшість дослідників схильні вважати, що основною причиною розширення є різні види тиску, які можуть виникати в системі: кристалізаційний, гідравлічний, диспергаційний, осмотичний і т.п. Одночасно вважається, що збільшення об'єму твердої фази при гідратації багато в чому визначає виникнення внутрішніх напружень у їх структурі. Слід зазначити, що всі ці уявлення неодноразово піддавалися глибокому критичному аналізу, однак багато питань і дотепер залишаються, щонайменше, дискусійними і вимагають додаткового аналізу. Численні посилання на те, що в процесах розширення чи ледве не основну роль грає збільшення молекулярного об'єму твердої фази при переході від безводних продуктів до гідратних є щонай-менше не коректні, тому що в розрахунках не враховувався молекулярний об'єм води, яка входить до реакції гідратації. Це видно з аналізу табл. 8.

Таблиця 8

Порівняльні дані по змінню молекулярних об'ємів деяких видів мономінеральних в'язучих в реакціях гідратації

№ п/п	Реакції гідратації	Прирощення абсолютного об'єму твердої фази		Контракція	
		см ³	%	см ³	%
1	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$	19,85	36,50	7,17	8,81
2	$\text{CaO}_{\text{кр}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Ca}(\text{OH})_2_{\text{кр}}$	16,33	96,71	1,69	4,83
3	$\text{MgO}_{\text{кр}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} = \text{Mg}(\text{OH})_2_{\text{кр}}$	13,05	115,90	4,97	17,00

З табл. 8 видно, що сума молекулярних об'ємів речовин у лівих частинах рівнянь реакцій гідратації завжди більша ніж продуктів гідратації, тобто всі ці реакції протікають зі зменшенням об'єму – контракцією. З табл. 8 також видно, що для систем, що структуруються, у яких відзначається розширення, величина контракції завжди набагато менша в порівнянні з усадочними системами. Так для системи CaO - H₂O величина контракції складає всього 4,83 %, для CaSO₄ · 0,5H₂O - H₂O – 8,81 % і лише для MgO вона трохи вища ~ 17,0 %.

Не дивлячись на те, що у водних системах, що розширюються, сумарна зміна молекулярних об'ємів вихідних речовин - завжди більша, ніж у продуктів гідратації, вони все-таки розширюються. Це говорить про те, що для пояснення причин розширення потрібна наявність додаткового фактора або декількох факторів, що забезпечували б не тільки компенсацію контракції як такої (безусадочність), але і перевищення цього контракційного об'єму (розширення).

Давно відомо, що набухають клітини тваринних організмів і рослинних тканин (деревина, насіння практично усіх видів рослин і т.п), а також окремі види глинистих мінералів (монтморіллоніт та інші), окремі види органічних полімерів і тому подібне. Порівнюючи поведінку зазначених вище систем при їх контакті з водою можна знайти загальні ознаки, властиві всім системам, що набухають, а саме – обов'язковий прояв у них колоїдно-хімічних явищ, за рахунок яких і виникають ті додаткові фактори, які необхідно було враховувати при аналізі явищ, що лежать в основі об'ємних змін, а саме – усмоктування диполів води зарядженою поверхнею часток колоїдного ступеня дисперсності.

Урахування хімічної взаємодії напівгідрату з водою вимагає замість об'єму використовувати перенос маси (або концентрацій), а замість потенціалу – осмотичний тиск. Урахування електричної взаємодії вимагає використання переносу електричних зарядів у виді іонів і диполів води, а як потенціал – мембранний потенціал. Для з'ясування ролі знака заряду колоїдних часток і виникаючих при їхній взаємодії з поровим електролітом величин осмотичного тиску і мембранного потенціалу, а також їхнього впливу на товщину гідратних плівок води, нами був використаний математичний апарат розрахунку розподілу іонів і розрахунку мембранного потенціалу Доннана. Схема розрахунку мембранних рівноваг у класичних системах типу $\text{NaCl} - \text{NaR}$, розділених напівпроникною мембраною, через яку іон R^{-1} не здатний до дифузії, виявилася аналогічною схемі розрахунку розподілу іонів між поровим електролітом і дифузійним шаром колоїдної міцели, у якій роль іонів, що не дифундують, грають потенціалвизначаючі іони, міцно зв'язані з поверхнею колоїдних часток.

Грунтуючись на цих принципах нами були виведені формули, необхідні для розрахунку як мембранного розподілу іонів по обидві сторони умовної мембрани між міцеловим (внутрішнім) і міжміцеловим (зовнішнім) розчинами, так і величини доннанівського потенціалу і осмотичного тиску, що спостерігається, які дозволили дати оцінку додаткової зміни товщини плівок осмотично усмоктуваної води частками двоводного гіпсу колоїдних розмірів. Для часток двогідрату колоїдних розмірів експериментально було встановлено їх сумарний позитивний знак заряду. Природним є те, що при виникненні умов, при яких у колоїдних системах виникає доннанівський розподіл іонів, це явище в обов'язковому порядку супроводжує виникнення різниці електричних потенціалів по обидві сторони умовної мембрани, як і у випадку з розчинами, розділеними напівпроникною мембраною для одноосновних солей, що визначається за формулою:

$$\Delta E = 0,059 \lg \frac{Z + Y}{Y}, \quad (3)$$

де: X та Y – концентрації солі відповідно в зовнішньому і міцеловому розчинах в момент рівноваги; Z – концентрація противоіонів в міцеловому розчині.

Аналіз результатів розрахунку за формулою (3) показує, що всі значення ΔE , для позитивно заряджених колоїдів, мають знак плюс. Це вказує на те, що під знаком логарифма у формулі (3) завжди знаходиться число більше одиниці, а десятковий логарифм такого числа завжди є позитивним.

Таким чином, різниця потенціалів по обидві сторони умовної мембрани в колоїдних системах, що структуруються, у тому числі й у системі напівгідрат-вода, яка названа доннанівським потенціалом (E), є позитивною величиною. Виходячи з викладених теоретичних положень, крім рівняння по розподілу концентрацій по обидві сторони умовної мембрани для дводвоосновних солей типу CaSO_4 , були виведені рівняння по визначенню величини доннанівського потенціалу:

$$X^2 = (Z + Y) \cdot Y; E = + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{(Z+Y)}{Y} \quad (4)$$

Хоча величини осмотичного тиску, що спостерігається, і доннанівського потенціалу не великі, але вони властиві кожній частці двогідрату колоїдного ступеня дисперсності. Осмотичний тиск, що спостерігається, буде забезпечувати розширення системі за рахунок усмоктування позитивно зарядженою поверхнею часток диполів води, орієнтованих біля неї негативно зарядженими кінцями. А от число переорієнтованих диполів піддається адитивності, тобто чим більше число колоїдних часток в одиниці об'єму і чим більше сумарна товщина їхніх водних оболонок, тим більша величина об'ємних змін буде мати місце в даній системі. Установлено, що найбільше значення спостерігаемого осмотичного тиску тим вище, чим вище величина доннанівського потенціалу. Надлишок електроліту стримує набрякання і знижує осмотичний тиск. Величина набрякання залежить не тільки від концентрації зовнішнього розчину, але і від валентності іонів. Чим вище валентність іонів, тим менша товщина дифузного шару.

Варто мати на увазі, що в системі, що структурується, розширення починає виявлятися, як уже вказувалося вище, тільки при досягненні «стислих» умов. Встановлення цих фактів відкриває завісу ще над одним складним явищем матеріального світу – об'ємними змінами матеріалів, що структуруються, якими є більшість будівельних матеріалів, у тому числі і гіпсовий камінь.

Аналіз існуючих експериментальних досліджень з установаження взаємозв'язку між осмотично зв'язаною водою в гіпсовому камені і його об'ємними змінами, показав, що зменшення величини ζ – потенціалу викликає зменшення розширення, а збільшення його величини - приводить до росту розширення. На величину ζ – потенціалу впливає концентрація добавки, що вводиться до гіпсу, і валентність іону. Цей вплив виявляється в ефекті стиску дифузійної частини подвійного електричного шару, зменшенні величини ζ – потенціалу і зменшенні розширення. Сумарне розширення α -напівгідрату складає $3,7 \cdot 10^{-3}$ мм/м, а β -напівгідрату – майже в два рази менше ($1,7 \cdot 10^{-3}$ мм/м), що пояснюється більшою величиною ζ – потенціалу тверднучих паст з α -напівгідрату та його більш крупною текстурою.

На підставі приведених даних можна зробити висновок, що осмотично зв'язана вода, утримувана поверхнею новоутворів при гідратації в'язучих, значно впливає на об'ємні деформації і є однією з причин, що викликають усадку або розширення, що цілком підтверджує приведені вище теоретичні закономірності.

У розділі 7 приведені результати досліджень по обґрунтуванню способів підвищення міцності і водостійкості гіпсового каменю і сульфатовмісних матеріалів.

Гіпсовий камінь, як продукт затвердіння повітряної в'язучої речовини, яким є напівводний гіпс, при контакті з водним середовищем знижує свою міцність на 50 – 60 % . Це відбувається за рахунок процесів розчинення як контактів зрощення кристалічного зростку до досягнення в поровому електроліті насиченого розчину двогідрату, так і розклинюючої дії водних плівок на елементи структури, приводячи до їх роз'єднання і відповідно до зниження міцності. Цьому також сприяють і процеси перекристалізації. У тому випадку, коли гіпсовий камінь піддається впливові проточної води, зниження його міцності відбувається досить швидко за рахунок необоротного розчинення двогідрату і його виносу за межі об'єму гіпсового каменю.

Разом з тим досвід показує, що при відсутності прямого контакту гіпсового каменю з водою, вироби на його основі є цілком довговічними. Показником водостійкості гіпсового каменю є коефіцієнт розм'якшення K_p , величина якого коливається в межах 0,35 – 0,5. Водостійкими ж є матеріали, K_p яких дорівнює 0,8 і вище.

Приведений у розділі 4 аналіз реакцій розчинення, гідролізу і кристалізації в системі напівгідрат сульфату кальцію - вода показав, що основною складовою частиною порового електроліту в цій системі є асоційовані молекули $\text{CaSO}_4^0_{\text{aq}}$, змінюючи концентрацію яких, можна регулювати швидкість як строків тужавлення, так і набору міцності гіпсу.

Виходячи з цих теоретичних передумов, для регулювання процесів тужавлення і твердіння гіпсового каменю було рекомендовано воду замішування готувати у виді насиченого розчину напівгідрату сульфату кальцію. Результати експериментальних досліджень, проведених на марках будівельного гіпсу Г-3 і Г-5, приведені на рис. 2.

Рис. 2. Кінетика росту міцності при стиску:

- 1 і 1* - склади на гіпсі Г-3, відповідно із звичайною водою і насиченим розчином на півгідрату сульфату кальцію;
- 2 і 2* - склади на гіпсі Г-5, відповідно із звичайною водою і насиченим розчином на півгідрату сульфату кальцію.

Як видно з рис. 2, склади (1*) і (2*) забезпечують більш швидкий набір міцності гіпсового каменю, підвищення міцності склало: для складу 1* - 40 %, а для складу 2*

– 50 %. Крім того, подовжилися терміни початку і кінця тужавлення відповідно на 15 і 20 %, знизилася величина водов'язучого відношення з 0,6 до 0,476.

Разом з тим, аналіз опублікованих по цьому питанню матеріалів показав, що найбільш ефективним методом підвищення водостійкості й атмосферостійкості гіпсового каменю і гіпсобетону є використання гіпсоцементних композицій.

У роботі були проаналізовані реакції, які відбуваються в сульфогіпсовій, сульфогіпсово-кремнеземистій і сульфогіпсово-кремнеземистій і сульфогіпсово-кремнеземистій системах. У результаті встановлено, що найбільший інтерес, з погляду підвищення водостійкості, мають сульфогіпсові і сульфогіпсово-кремнеземисті системи.

Слід зазначити, що спільне введення напівводного гіпсу й аморфного кремнезему впливає на зниження кінцевої міцності цих композицій через зміну оптимальних умов утворення еtringіту. При цьому, було встановлено, що цілком стійка структура каменю в сульфогіпсовій системі утворюється при співвідношенні $\text{SiO}_2/\text{C}_3\text{A} \geq 4,8$.

Для з'ясування причин виникнення деструктивних процесів, крім ролі алюмінатної фази, необхідно враховувати експлуатаційні фактори довкілля (наявність вологи, вуглекислоти повітря, температури). З літературних джерел відомо, що перетворення, які протікають в алюмінатній фазі цементуючого каменю, при тривалому впливі на них вологи, не є основною причиною руйнування гіпсоцементних матеріалів. Експериментально була встановлена важлива роль у процесах деструкції перетворень з участю карбонатної і силікатної фаз, бо у всіх зруйнованих зразках була виявлена наявність таумаситу $3\text{Ca} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 14,5\text{H}_2\text{O}$ - гідросульфокарбосилікату кальцію. Причому, вміст таумаситу в зруйнованих зразках звичайно складав близько 60 % від загальної маси. Встановлено, що цей мінерал виникає у продуктах гідратації гіпсоцементно-пуцоланових композицій не тільки в результаті тривалого впливу вологи, але і процесу карбонатації при твердінні. Присутність еtringіту інтенсифікує процес утворення таумаситу. У зв'язку з малою його вивченістю, нами були проведені термодинамічні розрахунки для реакцій утворення таумаситу і стійкості його у воді. З цією метою методом структурної аналогії були розраховані ви-хідні термодинамічні константи таумаситу, що дало можливість провести розрахунки по визначенню величин ΔG_{298}° реакцій утворення таумаситу за кількома можливими схемами. Результати розрахунків приведені відповідно в табл. 9 і 10.

Таблиця 9

Термодинамічні константи таумаситу

Назва сполуки	Структурна формула	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль \cdot°
Таумасит (повна формула)	$\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2 \cdot (\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	- 17406,4	- 15146,3	1752,26
Таумасит (в розрахунку на 1 моль SiO_2)	$\text{Ca}_3 \cdot \text{Si}(\text{OH})_6 \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	- 8703,2	- 7573,13	879,6

Таблиця 10

Результати розрахунків ΔG_{298}° и P_{CO_2} для реакцій утворення таумаситу

№ п/п	Реакції утворення таумаситу	ΔG_{298}° , кДж/моль	P_{CO_2} , МПа
1	$3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O_{кр} + 2CaCO_3 +$ $+ 2(1,76 CaO \cdot SiO_2 \cdot 2,617H_2O) + 2,166 H_2O_{ж} =$ $= Ca_6 [Si(OH)_6]_2 \cdot (CO_3)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 24H_2O_{кр} +$ $+ CaSO_4 \cdot 2H_2O_{кр} + 4,4Ca(OH)_2_{кр} + 2 Al(OH)_{3ам}$	+ 68,2	-
2	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O_{кр} + 2CO_2_{(газ)} + 0,166H_2O_{ж} +$ $+ 2(1,76 CaO \cdot SiO_2 \cdot 2,617H_2O) = CaSO_4 \cdot 2H_2O_{кр} +$ $+ Ca_6 [Si(OH)_6]_2 \cdot (CO_3)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 24H_2O_{кр} + 2Al(OH)_{3ам} +$ $+ 2,4Ca(OH)_2_{кр}$	- 80,64	10^{-8}

Нами також були розраховані рівноважне значення рН при його контакті з водою і P_r , що виявилися рівними: $pH = 10,5$ і $P_r = 0,54 \cdot 10^{-29}$.

Для того, щоб запобігти виникненню таумаситу в продуктах гідратації вищевказаних систем, необхідно було встановити можливість його утворення з ГСА в присутності гідросилікатів при різному їх співвідношенні. Нами були розраховані значення ΔG_{298}° реакцій утворення таумаситу для різних співвідношень ГСА до гідросилікатів і встановлено, що безпечні умови мають місце при співвідношенні 1:1.

Проведені дослідження надали нам можливість теоретично обґрунтувати вибір добавок до гіпсових систем з метою підвищення їх міцності і водостійкості. З метою забезпечення стабільності властивостей була запропонована комплексна добавка, до якої входять у вигляді чистих хімічних речовин сульфат алюмінію, вапно і аеросил, кількість яких в сукупності складає не більш 1,5 % від маси гіпсу. Фізико-хімічні дослідження зразків запропонованого гіпсового в'язучого підвищеної міцності і водостійкості показали присутність в його продуктах гідратації гідросилікатів кальцію різної основності: $Ca_3Si_6O_{12}(OH)_6 \cdot 5H_2O$ ($d = 9,2; 2,79; 1,83 \text{ \AA}$); $Ca_4(SiO_3) \cdot H_2O$ ($d = 6,65; 3,36; 2,98 \text{ \AA}$); $Ca_2Si_2O_5(OH)_2 \cdot H_2O$ ($d = 4,13; 2,88; 2,46 \text{ \AA}$) і гідрогранатів кальцію: $Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$ ($d = 4,74; 2,88; 2,24 \text{ \AA}$); $Ca_2Al_2[Si_3O_{10}](OH)_2$ ($d = 3,48; 3,079; 2,56; 1,77 \text{ \AA}$); $CaAl_2[Si_2Al_2O_{10}(OH)_2$ ($d = 3,18; 2,51; 1,9; 1,46 \text{ \AA}$), а гідросульфоалюмінату, таумаситу і вільного вапна в продуктах гідратації не знайдено.

Склади гіпсових композицій підвищеної водостійкості та їх властивості приведені в табл.11 і 12. Як порівняльний варіант водостійкого гіпсового в'язучого було взято відому гіпсоцементу композицію (склад 4).

Таблиця 11

Склади гіпсових композицій підвищеної водостійкості

Найменування компонентів	Кількість, мас. %			
	склад 1	склад 2	склад 3	склад 4
Гіпс будівельний	98,105	98,7	98,685	65
Вапно	0,8	0,66	0,9	-

Сульфат алюмінію	1,08	0,5	0,33	-
Аеросил	0,15	0,15	0,085	-
Портландцемент	-	-	-	23
Трепел	-	-	-	12
Водо-в'язуче відношення (В/В)	0,5			0,6

Таблиця 12

Властивості гіпсових композицій підвищеної водостійкості

Найменування властивостей	Показники властивостей			
	пропонований склад		звичайний гіпс (Г-5)	ГЦПВ (на Г-5)
	гіпс Г-3	гіпс Г-5		
Густина, кг/м ³	1458	1480	1520	1720
Границя міцності зразків при стиску (після 2-х год повітр. зберігання), МПа	10,5	13,3	5,0	10,6
Границя міцності зразків при стиску (після 28 діб вологого зберігання), МПа	12,3	17,5	5,0	14,8
Границя міцності зразків при стиску (в водонасиченому стані), МПа	9,84	14,2	2,85	11,8
Коефіцієнт розм'якшення, $K_p = R_{в}^{28} / R_c^{28}$	0,8	0,81	0,47	0,8

На розроблені склади гіпсового в'язучого підвищеної водостійкості отримано позитивне рішення на видачу патенту України (заявка №2003076552 від 14.07.03 р.). Розрахунковий річний економічний ефект від впровадження такого гіпсового в'язучого у виробництво, на прикладі стінових блоків, склав 118345 грн.

У розділі 8 приведені результати досліджень по фізико-хімічному обґрунтуванню способів одержання ніздрюватих гіпсових і гіпсовмісних бетонів.

Останнім часом різко підвищився попит на теплоізоляційні стінові матеріали, у тому числі, і на ніздрюваті гіпсобетони, що пов'язано з уведенням в Україні нових норм на коефіцієнт термічного опору зовнішніх стін і перекриттів будинків житло-цивільного призначення, який складає 2,2 - 2,5. Це вимагає використання високоефективних теплоізоляційних матеріалів із середньою густиною 300 - 500 кг/м³. Одним із шляхів успішного вирішення цієї проблеми є розширення виробництва і використання гіпсових матеріалів і, у першу чергу, ніздрюватих бетонів на їх основі для виготовлення стінових, опоряджувальних, звуко- і теплоізоляційних виробів.

Важливим для одержання ніздрюватих будівельних матеріалів є вибір газо- і піноутворювачів. Аналіз літературних даних показав, що найбільш ефективними газоутворювачами в сировинних сумішах для одержання поризованого гіпсу є сірчана кислота і сірчаноокислий алюміній. Найбільш досконалим є спосіб одержання газогіпсобетону на основі розчину сірчаної кислоти. Співвідношення гіпсу і сірчаної кислоти повинно бути як 1 : (0,005 - 0,01). Границя міцності зразків з газогіпсобетону склала при густині 500 кг/м³ – 1,5 МПа і $\lambda = 0,10$ Вт/м·К, що

задовольняє вимогам державних стандартів на ніздрюваті бетони і може бути рекомендовано до застосування. На розроблені склади газогіпсобетонів отримано патент України № 51211 А від 15.11.2002 р.

Для одержання піногіпсобетону відомі ряд піноутворювачів: неопор, піностром, морпен і тому подібне. Усі вони багатоконпонентні, технологія їх застосування багатостадійна і до того ж усі вони досить дорогі. У зв'язку з викладеним, у якості піноутворювача нами була обрана смола деревна омилена (СДО), що є відходом деревообробних комбінатів. Для забезпечення стійкості піни до складу сировинної композиції, крім будівельного гіпсу, додатково ввійшли: сульфат алюмінію і шламовий відхід виробництва концерну «Стірол».

З метою забезпечення прискореного набору міцності у воду замішування був уведений напівводний гіпс у кількості, що забезпечує одержання насиченого розчину (до 7,1 г/л). Це дає можливість, як уже відзначалося вище, трохи сповільнити процес тужавлення і разом з тим сприяє більш швидкому утворенню центрів кристалізації двогідрату, завдяки чому виключається необхідність уведення додатково до складу суміші прискорювача твердіння. Додаток сірчаноокислого алюмінію в пропонованій композиції виконує функцію агента, що зшиває кислотні групи СДО. Ос-кільки алюміній є трьохвалентним, він може одночасно заміщати три іони водню в кислотних групах СДО і тим самим сприяти утворенню тривимірної полімерної сітки, що створює передумови до стабілізації властивостей піни по всьому об'єму. У той же час додаток тонкодисперсного шламового відходу, що містить сполуки кальцію, забезпечує підвищену щільність міжпорових перегородок піногіпсобетону і сприяє підвищенню його міцності в цілому.

Важливою особливістю розробленого нами технологічного процесу є застосування методу «сухої мінералізації» мокрих пін, коли сухі компоненти суміші додають безпосередньо у готову піну. На сировинну композицію та спосіб виготовлення піногіпсобетону отримано патент України № 52047 А від 16.12.02 р.

Результати експериментальних досліджень по оптимізації складів піногіпсобетону і значення показників основних властивостей приведені в табл. 13 і 14.

Склади піногіпсобетону

Компоненти	Співвідношення компонентів, мас. %		
	склад 1	склад 2	склад 3
Напівводний гіпс	53,45	54,20	57,34
Піноутворювач (СДО)	7,45	6,82	5,51
Сульфат алюмінію	0,35	0,54	0,56
Шламовий відхід	0,35	0,54	0,56
Вода (у вигляді насиченого розчину β -напівгідрату, 7,1 г/л)	38,40	37,9	36,03

Властивості піногіпсобетонів

Найменування властивостей	Показники властивостей піногіпсобетонів		
	склад 1	склад 2	склад 3
Границя міцності при стиску, МПа	0,55	0,9	1,8
Середня густина, кг/м ³	330	400	703
Теплопровідність, Вт/м·К	0,072	0,09	0,17
Сорбційне зволоження (72 години), %	1,7	1,5	0,9

Розроблена технологія дає можливість виготовляти поризовану сировинну композицію не тільки в стаціонарних умовах для виробництва штучних виробів, але і безпосередньо на будівельних майданчиках у пересувних установках для монолітного зведення стін і перекриттів з піногіпсобетону. Дослідну партію теплоізоляційних плит з шаром із запропонованого піногіпсобетону випущено на Куряжському домобудівельному комбінаті.

Були також проведені дослідження з одержання цементних пінобетонів на безгіпсовому цементі (БГЦ) з добавкою напівводного гіпсу у вигляді насиченого розчину. З огляду на колоїдно-хімічні аспекти процесів струкутрудоутворення і знаки зарядів поверхні дисперсних часток, нами був теоретично обґрунтований і практично реалізований вибір компонентів цементного пінобетону і спосіб його виготовлення, а саме метод «сухої мінералізації» мокрих пін.

Для виготовлення пінобетонної суміші методом «сухої мінералізації» і одержання пінобетонних виробів за нарізною технологією, нами була розроблена оригінальна сировинна суміш на основі безгіпсового цементу, на яку отримано патент України № 51912 А від 16.12.02 р.

Склади цементної пінобетонної суміші прискореного твердіння приведені в

табл.15, а фізико-технічні властивості - в табл. 16.

Таблиця 15

Склади пінобетону

№ п/п	Найменування компонентів	Співвідношення компонентів пінобетону, мас. %	
1	Безгіпсовий цемент	57,9	45,0
2	Напівводний гіпс	0,17	0,1
3	Пісок	6,2	5,0
4	Поташ	0,5	0,3
4	Перліт	2,06	1,5
6	Піноутворювач	0,05	0,01
7	Вода	33,12	48,09

Таблиця 16

Фізико-технічні властивості пінобетону на безгіпсовому цементі

№ склади	Середня густина, кг/м ³	Границя міцності при стиску (7/28діб), МПа	Рухливість бетонної суміші, см	Початок тужавлення, хвил.	Час розпалубки, хвил.	Мрз, циклів	Усадочні деформації через 28 діб/ 7 місяців
1	500	3,2/3,6	19,0	15-17	36	30	2,02/0,022
2	550	3,5/4,1	18,7	11-12	28	35	2,02/0,021

Запропоновані нами склади відповідають вимогам державних стандартів до ніздрюватих бетонів, бетонна суміш має високу рухливість, що дозволяє виготовляти вироби складної конфігурації. У виробі відсутні об'ємні зміни, що дає можливість уникнути усадочних явищ і тріщиноутворення, а використання методу «сухої мінералізації» скорочує кількість одиниць устаткування і спрощує технологічний процес. За розробленою технологією, з використанням розроблених нами складів на БГЦ, були випущені дослідні партії пінобетонних блоків на Павлоградському заводі «Буддеталь» Дніпропетровської області й у територіальному центрі пінобетону в м. Белгород (Росія).

ВИСНОВКИ

1. У дисертаційній роботі розроблено наукові основи одержання гіпсових будівельних матеріалів підвищеної міцності і водостійкості з урахуванням фізико-хімічних процесів. Приведено наукове обґрунтування і нові рішення технічних

проблем одержання, гідратації, структуроутворення і використання гіпсових і гіпсовмісних будівельних матеріалів.

2. Установлено кристалохімічні особливості будови сульфатів кальцію і визначено їх умовний структурний кістяк. Розраховані середні енергії зв'язків і енергії їх кристалічних ґрат сульфатів кальцію, що дозволило намітити і обґрунтувати схеми процесів їх дегідратації.

Виконано термодинамічні розрахунки реакцій дегідратації двоводного гіпсу, виведені рівняння залежностей ΔG^0 і $P_{H_2O_{газ}}$ від температури і встановлені поля стійкості α - і β -форм напівгідрату сульфату кальцію, що дозволило уточнити температура-турні параметри процесів випалу двогідрату сульфату кальцію в експериментальній установці.

3. Виконано експериментальні дослідження кінетики протікання процесів дегідратації двоводного гіпсу і визначені константи швидкостей реакцій при його випалі у варочних казанах і в турбулентному потоці газоподібного теплоносія. Встановлено, що швидкість повного перетворення двогідрату в напівгідрат при випалі гіпсу у турбулентному потоці перевищує таку при випалі гіпсу у варочних казанах більш ніж на три порядки.

Розроблено конструктивну схему установки з реактором-конфузором для випалу гіпсу в турбулентному потоці газоподібного теплоносія.

4. Розраховано іонні та мембранні рівноваги для реакцій гідратації напівводного сульфату кальцію. Узагальнені результати досліджень по визначенню знаків зарядів часток колоїдного ступеня дисперсності стосовно системи $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O - H_2O$.

Установлено, що реакція гідратації напівгідрату сульфату кальцію протікає за крізьрозчинною схемою з виходом у поровий електроліт радикалу $CaSO_4^0_{aq}$, що піддається гідролізу при $pH = 5,47$ з утворенням іона $Ca(OH)^+_{aq}$, який потім переходить у свою стійку форму Ca^{2+}_{aq} . Це дозволило обґрунтувати спосіб керування процесом гідратації напівгідрату сульфату кальцію з уповільненням строків тужавлення на 15 % і прискоренням структуроутворення на 40 %.

5. Досліджена кінетика процесів гідратації сульфатів кальцію. Розраховано константи швидкостей процесів розчинення, гідролізу і кристалізації в системі напівводний гіпс-вода. Визначено, що найбільш повільним актом процесу гідратації є процес кристалізації двогідрату ($k_{кр.} = 0,0316$).

Запропоновано використовувати насичені розчини двогідрату або напівгідрату сульфату кальцію, що містять асоційовані молекули $CaSO_4^0_{aq}$, замість води замішування в гіпсових і гіпсовмісних сумішах з метою регулювання строків тужавлення в гіпсових системах і підвищення міцності гіпсового каменю на 40-50 %.

6. Експериментально досліджені електроповерхневі властивості двоводного і напівводного гіпсу. Установлено, що для двоводного гіпсу позитивний заряд мають 70 % часток, 20 % - негативні, а 10 % - нейтральні, для напівводного гіпсу кількість часток з позитивним зарядом складає 55 %, а 45 % часток - нейтральні, що підтверджує колоїдно-хімічну природу процесів тужавлення гіпсу і первинне виникнення коагуляційної структури, що потім перетворюється в коагуляційно-

кристалізаційну і кристалізаційну. Це дозволило обґрунтувати вибір мінеральних добавок з урахуванням їх знаку заряду для регулювання процесів структуроутворення гіпсового каменю.

7. Досліджено об'ємні зміни стосовно колоїдної системи напівводний гіпс – вода, яка структурується. Установлено, що за рахунок утворення в дифузійних шарах колоїдних часток електричного поля, обумовленого доннановським розподілом іонів між міцеловим (внутрішнім) і міжміцеловим (зовнішнім) розчинами, виникає змушена переорієнтація диполів води і їх частковий перехід у міцеловий розчин. Це приводить до стовщення гідратних оболонок колоїдних часток при їх позитивному заряді і розширенню.

Фізико-хімічні положення встановленої закономірності покладено в основу теоретичного обґрунтування механізму об'ємних змін гіпсового каменю і спрямованого регулювання його властивостей при одержанні безусадних складів.

8. Досліджено фізико-хімічні процеси утворення водостійких і міцних новоутворень, що поліпшують властивості гіпсового каменю в сульфовмісних системах. Установлено роль вуглекислоти і вологості повітря при перетворенні еtringіту в таумасит – фазу, що приводить до деструкції. Термодинамічними розрахунками встановлено, що для попередження виникнення таумаситу в продуктах гідратації вищевказаних систем, співвідношення ГСА до гідросилікатів кальцію у продуктах гідратації повинно складати не менш 1 : 1.

Розроблено склади гіпсових композицій з комплексною добавкою, яка містить сульфат алюмінію, вапно та аеросил у кількості 1,3-1,5 % від маси гіпсу і підвищує його міцність в 3,5 рази, а показник водостійкості складає 0,81. Розрахунковий економічний ефект від впровадження такого гіпсового в'язучого на прикладі стінових блоків становить 118345 грн.

9. Науково обґрунтовані рецептури і технологічні схеми одержання ніздрюватих гіпсобетонів: газогіпсо- і піногіпсобетону відповідно марок за густиною Д500 та Д400 і показниками теплопровідності - 0,10 і 0,09 Вт/м·К. А також обґрунтовано рецептури і технологічну схему одержання цементного пінобетону на безгіпсовому цементі з добавкою гіпсу у вигляді насиченого розчину без тепловологої обробки.

Склади ніздрюватих пінобетонів пройшли дослідно-промислове впровадження. Очікуваний розрахунковий економічний ефект перевищує 300 тис. гривень.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Непийвода Р.П., Кондращенко Е.В. Энергетический анализ совместных реакций гидратации оксида кальция и низкотемпературного нагрева двуводного гипса // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, ХОТБ АБУ, 1999. - Вип. 7. - С. 283-287.

Здобувачем проведено термодинамічний аналіз реакцій в системі $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$.

2. Кондращенко Е.В. Термодинамика и кинетика реакций гидратации β -полуhydrата сульфата кальция // Сборник научных трудов ОАО

„УкрНИИИогнеупоров им. А.С.Бережного”. - Харьков: Каравелла, 2000. - № 100. - С. 111-120.

3. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В. О влиянии коллоидно-химических и осмотических явлений на процессы гидратации, твердения и коррозии вяжущих веществ и бетонов // Вестник Харьковского государственного политехнического университета.- Харьков: ХГПУ, 2000. - № 105. - С. 104-112.

Здобувачем експериментально встановлено знаки зарядів деяких будівельних матеріалів і хімічних речовин. Проведено розрахунки по визначенню рівноважних концентрацій часток у розчині в системі в'язуче-вода в залежності від рН.

4. Бабушкін В.І., Плугін А.А., Костюк Т.О., Кондращенко О.В. Фізико-хімічні дослідження цементних композицій для безавтоклавних виробів // Збірник наукових праць. - Харків: Харківська державна академія залізничного транспорту, 2000.- Вип. 37.- С. 49-54.

Здобувачеві належить постановка експериментальних досліджень по використанню комплексної добавки для одержання виробів безавтоклавного твердіння.

5. Кондращенко Е.В., Бабушкин В.И., Костюк Т.А. Повышение прочности мелкозернистого бетона на основе учета электроповерхностных свойств его составляющих // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, ХОТБ АБУ, 2000. - Вип. 9. - С. 145-150.

Здобувачеві належить обґрунтування впливу електроповерхневих властивостей компонентів бетону на його міцність.

6. Кондращенко Е.В., Костюк Т.А., Бабушкин В.И. Возможность использования комплексной минерально-химической добавки в литых и виброуплотняемых составах // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, ХОТБ АБУ, 2000. - Вип. 10. - С. 180-182.

Здобувачеві належить постановка експериментальних досліджень по вивченню впливу компонентів комплексної мінерально-хімічної добавки на досягнення ранішньої і відпускнуої міцності бетону.

7. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В. Новые аспекты термодинамики вяжущих систем // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». - Харьков: НТУ «ХПИ», 2001.- № 18. - С. 3-9.

Здобувачем проведено термодинамічні розрахунки іонних рівноваг в системі напівгідрат сульфату кальцію-вода і встановлено склад порового електроліту в цій системі.

8. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В. К вопросу о механизме объемных изменений структуры обычных и расширяющихся цементов и бетонов при их твердении и коррозии // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». - Харьков: НТУ «ХПИ», 2001.- № 19. - С. 26-42.

Здобувачем виконано розрахунки мембранних рівноваг та величини і знаку доннанівського потенціалу для гіпсу і ГСА.

9. Бабушкин В.И., Гусев Б.В., Кондращенко Е.В. Осмотический эффект объемных изменений в структурирующихся системах // Науковий вісник будівництва.- Харків: ХДТУБА, ХОТБ АБУ, 2001. - Вип.12. - С. 115-126.

Здобувачем проаналізовано експериментальні дані по вивченню процесів розширення різних матеріалів в залежності від їх складу.

10. Болотских Н.С., Бабушкин В.И., Винниченко В.И., Казимагомедов И.Э., Кондращенко Е.В., Мамедов А.А. Низкотемпературный обжиг гипса во взвешенном состоянии // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, ХОТБ АБУ, 2001.- Вип. 13. - С. 209-213.

Здобувачем на основі термодинамічних розрахунків дано обґрунтування впливу температури теплоносія на міцність гіпсу, одержаного в процесі випалу.

11. Бабушкин В.И., Гусев Б.В., Кондращенко Е.В. Мембранные равновесия в коллоидных структурирующихся системах // Сборник научных трудов ОАО „УкрНИИогнеупоров им. А.С.Бережного”. - Харьков: Каравелла, 2001. - № 101. - С. 66-76.

Здобувач приймала участь в розрахунках мембранних рівноваг і визначенні знаків і величини мембранного потенціалу і обґрунтуванні механізму об’ємних змін в системах, які структуруються.

12. Кондращенко Е.В., Бабушкин В.И., Пустовойтов В.П. Теоретические аспекты управления процессами структурообразования и твердения гипса // Материалы к 40-му международному семинару по моделированию и оптимизации композитов – МОК’40. – Одесса: Астропринт, 2001. - С. 94.

Здобувачем виконано термодинамічні розрахунки реакції гідратації гіпсу (постадійно) і розрахунки іонних рівноваг в системі гіпс-вода.

13. Кондращенко Е.В. Теоретические и прикладные исследования по обоснованию выбора составов гипсобетона обычной и ячеистой структуры повышенной прочности // Сборник трудов „Коммунальное хозяйство городов”. - Киев: Техника, 2002. - Вып. 38. - С. 43-50.

14. Кондращенко Е.В. Роль активных центров и поверхностных зарядов в формировании структуры гипсового камня // Міжвідомчий науково-технічний збірник „Будівельні конструкції”. - Київ: НІСК, 2002. - Вип. 56. - С. 114-119.

15. Кондращенко Е.В., Бабушкин В.И., Костюк Т.А. Преимущества получения пенобетона методом сухой минерализации мокрых пен по резательной технологии // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, ХОТБ АБУ, 2002. - Вип.16. - С. 114-117.

Здобувачем експериментально доведено доцільність використання методу „сухої мінералізації” мокрых пін для одержання пінобетонів звичайного твердіння без теплової обробки.

16. Кондращенко Е.В. Термодинамика реакций дегидратации двуhydrата сульфата кальция // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, ХОТБ АБУ, 2002. - Вип. 17. - С. 93-96.

17. Кондращенко Е.В. Энергетика фазовых превращений сульфатов кальция в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ // Науковий вісник будівництва. - Харків: ХДТУБА, ХОТБ АБУ, 2002. - Вип.18. - С. 378-384.

18. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В., Костюк Т.А., Новикова С.П. К вопросу о методологии измерения электроповерхностных свойств частиц в вяжущих системах // Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. - Київ: НДІБМВ, 2002.- № 17. - С. 38-43.

Здобувачем узагальнені результати по визначенню знаків зарядів поверхні часток різних матеріалів для обґрунтування підбору добавок до ніздрюватих бетонів на безгіпсовому цементі.

19. Кондращенко Е.В., Баранов А.Н., Бабушкин В.И. Математическая модель обжига гипса в турбулентном потоке газообразного теплоносителя // Сборник научных трудов ОАО „УкрНИИОгнеупоров им. А.С.Бережного”. - Харьков: Каравелла, 2002. - № 102. - С. 110-115.

Здобувачеві належить постановка задачі по будуванню математичної моделі процесу випалу гіпсу у турбулентному потоці газоподібного теплоносія і виконання термодинамічних розрахунків по визначенню технологічних параметрів цієї моделі.

20. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В., Костюк Т.А. Роль активных центров и поверхностных зарядов в формировании структуры цементного и гипсового камня // Вестник Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». - Харьков: НТУ «ХПИ», 2'2002. - С. 51-59.

Здобувач на основі експериментальних досліджень по визначенню знаків зарядів і розподілу активних центрів на частках різних речовин і матеріалів надала рекомендації використання добавки гіпсу до складу пінобетону на безгіпсовому цементі у вигляді насиченого розчину.

21. Кондращенко Е.В., Баранов А.Н., Бабушкин В.И. Математическое моделирование процессов обжига двуhydrата гипса в турбулентном потоке газообразного теплоносителя // Материалы к 40-му международному семинару по моделированию и оптимизации композитов –МОК'42. – Одесса: Астропринт, 2002. - С. 10-11.

Здобувач визначила термодинамічні параметри процесу випалу гіпсу для одержання α -форми напівгідрату сульфату кальцію.

22. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В., Ситнов В.И., Костюк Т.А., Сорока В.И. Пенобетоны на безгипсовом цементе по резательной технологии // 1-й международный научно-практический семинар «Теория и практика производства и применения ячеистого бетона». - Днепропетровск: ПГАСиА, 2003.- Вып. 3-4-5.- С. 26-28.

Здобувачем надано рекомендації щодо вибору добавок з урахуванням знаків зарядів їхньої поверхні з метою поліпшення якісних характеристик пінобетону.

23. Кондращенко Е.В. Термодинамическое обоснование способа повышения прочности и водостойкости гипсового камня / Строительные материалы и изделия, 2003. - № 8 (22). - С. 14-16.

24. Бабушкин В.И., Гусев Б.В., Кондращенко Е.В. О закономерности объемных изменений в структурирующихся коллоидных системах / Техника и технология силикатов, 2003. - № 3-4. - С. 40-45.

Здобувач приймала участь в розробці методик і проведенню експериментів по визначенню знаків зарядів часток колоїдного ступеню дисперсності, розрахунках іонних і мембранних рівноваг реакцій гідратації в'язучих і узагальненні отриманих результатів.

25. Кондращенко Е.В. Физико-химические особенности формирования структуры гипсового камня / Строительные материалы и изделия, 2004. - № 1.- С. 2-5.

26. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В., Костюк Т.А. Ячеистые бетоны на вяжущих повышенной активности // Тезисы докладов научно-практической юбилейной конференции ПГУПС “Пенобетоны 3-го тысячелетия”, СПб. - 1999. - С. 23-24.

Здобувачем дано обґрунтування вибору добавки до бетону з метою забезпечення його ефективного твердіння в звичайних умовах.

27. Кондращенко Е.В., Костюк Т.А., Бабушкин В.И. Роль электрогетерогенных взаимодействий в ускорении процессов структурообразования и твердения цементного камня и бетонов // Стеновые доклады II международного совещания по химии и технологии цемента.- Т. III.- М.- 2000.- С.86-87.

Здобувачем обґрунтовано введення добавок гіпсу, з урахуванням електрогетерогенних контактів, для прискорення структуроутворення цементів без теплової обробки.

28. Бабушкин В.И., Гусев Б.В., Кондращенко Е.В. Новые представления о механизме объемных изменений структуры при твердении и коррозии обычных и расширяющихся цементов и бетонов //Сборник докладов 1 Всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона. - Кн. 3. – М.- 2001. - С. 1408-1418.

Здобувач прийняла участь в проведенні аналізу впливу знаків зарядів часток колоїдного ступеня дисперсності, величини і знаку доннанівського потенціалу на механізм об'ємних змін мінеральних в'язучих матеріалів.

29. Кондращенко Е.В. Разработка составов и технологии изготовления ячеистых гипсобетонов // Тезисы докладов XXXI научно-технической конференции преподавателей аспирантов и сотрудников Харьковской государственной академии городского хозяйства. - Ч.I. - Харьков. - 2002. - С. 96-97.

30. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В. Пенобетонные смеси ускоренного твердения на безгипсовом цементе // Труды международного конгресса «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии» (XVI Научные чтения). – Белгород: БГТУ.- 2003.- Вып.4. - С. 69-73.

Здобувачем дано обґрунтування вибору добавок до безгіпсового цементу з урахуванням колоїдно-хімічних аспектів структуроутворення пінобетону.

31. Бабушкин В.И., Гусев Б.В., Кондращенко Е.В., Ситнов В.И. Физико-химические особенности процессов получения пенобетонов с заданной структурной прочностью на безгипсовом цементе // Сборник трудов международной научно-практической конференции «Наука, технология и производство силикатных материалов – настоящее и будущее». - Т.V. - М. - 2003. - С. 20-26.

Здобувачем дано обґрунтування добавок до пінобетону з урахуванням знаків зарядів їх поверхні.

32. Патент України 36434А МПК 6 36434А Спосіб виготовлення бетону прискореного твердіння / Бабушкін В.І., Кондращенко О.В., Чернігівський В.О., Мамедов А.А., Хаддад Осама; Заявл. 17.12.1999; Опубл. 16.04.2001; Бюл. № 3.

Здобувачем запропоновано підбір добавок з урахуванням всіх видів часток у розчині в залежності від величини рН.

33. Патент України 49134 А МПК 6 В02С21/00 Установа для виробництва гіпсу / Болотських М.С., Бабушкін В.І., Вінниченко В.І., Кондращенко О.В., Мамедов А.А.; Заявл. 20.03.2000; Опубл. 16.09.2002; Бюл. № 9.

Здобувачем відпрацьовані технологічні параметри термообробки гіпсу.

34. Патент України 51211А МПК 7 С04 В28/00, 38/00 Сировинна суміш для виготовлення поризованого гіпсу (варіанти) / Бабушкін В.І., Кондращенко О.В.; Заявл. 31.01.2002; Опубл. 15.11.2002; Бюл. № 11.

Здобувач приймала безпосередню участь у розробці складів і технології приготування газогіпсобетонів.

35. Патент України 52047А МПК 7 С04 В28/02, С04 В38/00 Сировинна композиція та спосіб виготовлення піногіпсу / Бабушкін В.І., Кондращенко О.В., Костюк Т.О., Пустовойтов В.П., Савенков А.С.; Заявл. 22.01.2002; Опубл. 16.12.2002; Бюл. № 12.

Здобувач приймала безпосередню участь у розробці складів і технології приготування піногіпсобетонів.

36. Патент України 51912А МПК 7 С04 В38/10 Пінобетонна суміш прискореного твердіння / Бабушкін В.І., Кондращенко О.В., Костюк Т.О.; Заявл. 14.08.2001; Опубл. 16.12.2002; Бюл. № 12.

Здобувачеві належить обґрунтування підбору добавок і запропоновано технологію приготування пінобетону прискореного твердіння.

37. Висновок на видачу деклараційного патенту України по заявці № 2003076552 Гіпсове в'язуче підвищеної міцності і водостійкості / Бабушкін В.І., Кондращенко О.В., Бондаренко Д.О., Черкасов К.В.; Заявл. 14.07.2003.

Здобувачеві належить обґрунтування підбору компонентів добавки для підвищення міцності і водостійкості гіпсу.

АНОТАЦІЇ

Кондращенко О.В. Гіпсові будівельні матеріали підвищеної міцності і водостійкості (фізико-хімічні і енергетичні основи). – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби. –Українська державна академія залізничного транспорту, Харків, 2004.

Дисертація присвячена розробці наукових основ одержання гіпсових і гіпсовмісних будівельних матеріалів підвищеної міцності та водостійкості з урахуванням фізико-хімічних процесів в системі $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. В роботі приведені результати термодинамічних і кінетичних досліджень реакцій термічного розкладання двоводного гіпсу, реакцій гідратації і твердіння напівводного гіпсу, а також дано наукове обґрунтування технічних заходів ефективного покращення його властивостей.

Встановлено умовні структурні формули сульфатів кальцію та їх структурний кістяк у вигляді $2[\text{CaSO}_4]$. Виявлено наявність в поровому електроліті радикалу $\text{CaSO}_4^{\circ}_{\text{aq}}$, який формує структуру гіпсового каменю.

Експериментальними дослідженнями кінетики процесів дегідратації гіпсу при його випалі в турбулентному потоці газоподібного теплоносія встановлено, що при

такому режимі швидкість повного перетворення двогідрату на напівгидрат більш ніж на три порядки вища ніж при режимі випалу у варочних казанах. Моделювання процесу випалу у турбулентному потоці газоподібного теплоносія дозволило розробити основні параметри дослідно-промислової установки з реактором-конфузором.

Виконано термодинамічні розрахунки іонних рівноваг процесу гідратації гіпсу і розраховані константи швидкостей реакцій розчинення, гідролізу та кристалізації. Результати цих досліджень показали, що процес гідратації протікає переважно по кризьрозчинному механізму, а найповільнішою стадією є процес кристалізації.

Вивчені закономірності процесів структуроутворення і механізм об'ємних змін гіпсового каменю і встановлено вплив на них колоїдно-хімічних явищ.

Теоретично обґрунтовано способи підвищення міцності і водостійкості гіпсу за рахунок замішування гіпсових сумішей насиченим розчином дво- або напівгидрату сульфату кальцію і введення комплексної добавки, яка містить сульфат алюмінію, вапно і аеросил.

Розроблені склади піно- і газогіпсобетонів, а також склади цементного пінобетону на безгіпсовому цементі (БГЦ) з добавкою гіпсу у вигляді насиченого розчину, які пройшли дослідно-промислове випробування з одержанням значного економічного ефекту.

Ключові слова: гіпсові будівельні матеріали та вироби, термодинамічні і кінетичні процеси, колоїдно-хімічні і осмотичні явища, фізико-хімічні та механічні властивості.

Кондращенко Е.В. Гипсовые строительные материалы повышенной прочности и водостойкости (физико-химические и энергетические основы). - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия.- Украинская государственная академия железнодорожного транспорта, Харьков, 2004.

Диссертационная работа посвящена разработке научных основ получения гипсовых и гипсосодержащих строительных материалов повышенной прочности и водостойкости с учетом физико-химических процессов в системе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ - H_2O . В работе приведены результаты термодинамических и кинетических исследований реакций термического разложения двухводного гипса, реакций гидратации и твердения полуводного гипса, а также дано научное обоснование технических приемов эффективного улучшения его свойств.

Установлены условные структурные формулы сульфатов кальция и их структурный остов, позволившие рассчитать для них энергии всех видов связи и энергии их кристаллических решеток. Выполненные термодинамические расчеты реакций дегидратации позволили вывести уравнения $\Delta G^0 = f(T)$ и $P_{\text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}} = f(T)$ и установить поля устойчивости α - и β - полугидратов сульфата кальция в зависимости от температуры.

Выполненные экспериментальные исследования кинетики процессов дегидратации гипса по режимам его обжига в варочных котлах и в турбулентном

потоке газообразного теплоносителя позволили установить, что скорость полного превращения двугидрата в полугидрат при обжиге в турбулентном потоке газообразного теплоносителя превышает таковую при обжиге в варочных котлах более чем на три порядка. Моделирование процессов обжига во взвешенном состоянии позволило разработать основные параметры опытно-промышленной установки с реактором-конфузором.

Выполнены термодинамические расчеты ионных равновесий в реакциях растворения и гидролиза полуводного гипса и реакций кристаллизации двугидрата сульфата кальция. Установлено, что первичным актом процесса гидратации β -полугидрата является его растворение с образованием в растворе частиц $\text{CaSO}_4^{\circ}_{\text{aq}}$ с концентрацией $6,3 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л, которые затем гидролизуются с образованием ионов $\text{Ca}(\text{OH})^+_{\text{aq}}$ ($0,34 \cdot 10^{-5}$ г-ион /л) и OH^- ($0,34 \cdot 10^{-5}$ г-ион /л) при $\text{pH} = 5,47$ (экспериментальное значение составляет 5,45). Установлено, что процесс кристаллизации двугидрата сульфата кальция с наибольшей вероятностью идет за счет связывания частиц $\text{CaSO}_4^{\circ}_{\text{aq}}$. Расчеты показали, что процесс гидратации наиболее предпочтителен по сквозьрастворному механизму. Расчет констант скоростей реакций растворения, гидролиза и кристаллизации показал, что наиболее медленным актом является процесс кристаллизации двугидрата.

Изучены закономерности процессов структурообразования и механизм объемных изменений гипсового камня и установлена в них роль коллоидно-химических явлений.

Теоретически обоснованы способы повышения прочности и водостойкости гипса за счет затворения гипсовых составов насыщенным раствором двугидрата или полугидрата сульфата кальция и введения комплексной добавки, состоящей из сульфата алюминия, извести и аэросила.

Разработаны составы пено- и газогипсобетонов, а также составы цементного пенобетона на безгипсовом цементе (БГЦ) с добавкой гипса в виде насыщенного раствора, которые прошли опытно-промышленную апробацию со значительным экономическим эффектом.

Ключевые слова: гипсовые строительные материалы и изделия, термодинамика и кинетика реакций, коллоидно-химические и осмотические явления, физико-химические и механические свойства.

Kondrashchenko E.V. Gypsum Building Materials with improved strength and water resistance (Physicochemical and Energetic grounds). - Manuscript.

The dissertation for granting of scientific degree of Doctor of Science (Technology) in Specialty 05.23.05 – Building Materials and Articles. – Ukraine State Academy of Railroad Transport, Kharkiv, 2004.

The dissertation work is devoted to development of scientific fundamentals of manufacture of gypsum and gypsum-containing building materials with improved strength and water resistance with due consideration of physicochemical processes in the system $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. The work specifies the results of thermodynamic and kinetic studies of reactions of gypsum dihydrate thermal decomposition, gypsum semihydrate hydration and solidification as well as scientific substantiation of manufactur-

ing processes of common and cellular gypsum concretes with improved strength and water resistance.

Conditional structural formulas obtained of calcium sulfates and their structural basis in the form of $2[\text{CaSO}_4]$. $\text{CaSO}_4^{\circ}_{\text{aq}}$ radical detected in pore electrolyte which forms the structure of gypsum rock.

Regularities studied in structure formation processes as well as mechanism of voluminous changes in gypsum rock and the role of colloid phenomena in these defined.

Theoretical substantiation given for the ways of gypsum and gypsum-containing materials strength and water resistance improvement due to introduction of a saturated calcium sulfate dihydrate or semihydrate solution as well as aluminum sulfate, lime and silica gel.

Compositions of foam and gas gypsum concretes developed and plot-tested as well as cement foam concrete compositions on a purely clinker binder with an addition of gypsum to show a substantial cost efficiency.

Key words: gypsum building materials and articles, thermodynamics and kinetics of reactions, colloid and osmotic phenomena, physicochemical and mechanical properties.

Підписано до друку 30.03.2004
Папір офісний

Формат 60x84 1/16
Ум.-друк. арк.2,0
Тираж 100 прим.

Друк на ризографі
Зам. № 2522

Харківська національна академія міського господарства
Сектор оперативної поліграфії ІОЦ ХНАМГ
61002, Харків, вул. Революції, 12